

Institut für Energieforschung (IEF)
Sicherheitsforschung und Reaktortechnik (IEF-6)

Dekontamination von Nukleargraphit durch thermische Behandlung

Monika W. Florjan

Dekontamination von Nukleargraphit durch thermische Behandlung

Monika W. Florjan

Berichte des Forschungszentrums Jülich; 4322
ISSN 0944-2952
Institut für Energieforschung (IEF)
Sicherheitsforschung und Reaktortechnik (IEF-6)
Jül-4322

D 82 (Diss., RWTH Aachen, Univ., 2009)

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461 61-5220 · Telefax: 02461 61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Inhaltverzeichnis

A	Einleitung und Ziel der Arbeit.....	7
B	Rückblick und Kurzbeschreibung des Vorhabens.....	9
B.1	Aufbau des Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktors (AVR).....	9
B.2	Forschungsreaktor Merlin.....	12
C	Stand der Wissenschaft und Technik.....	13
C.1	Graphit, Material für Kernreaktoren.....	13
C.1.1	Struktur des Graphits.....	15
C.1.1.1	Polykristalliner Graphit.....	15
C.1.2	Chemische Reaktionen des Graphits.....	16
C.2	Entstehungswege des ^{14}C und ^3H	21
C.2.1	Kohlenstoffs-14-Bildung.....	21
C.2.2	Entstehungsmechanismus des Tritiums (^3H).....	23
C.3	Transportvorgänge im Graphitkörper.....	23
C.3.1	Diffusion.....	23
C.3.2	Sorption.....	25
C.4	Radionuklidinventar der Abfälle aus dem AVR-Reaktor.....	26
C.4.1	Wiederaufbereitung der graphitischen Abfälle.....	27
D	Experimenteller Teil.....	29
D.1	Geräte und Reagenzien.....	29
D.2	Proben.....	31
D.2.1	Unbestrahlter Graphit.....	31
D.2.2	Graphit aus dem AVR-Reaktor.....	31
D.2.3	Graphit aus der thermischen Säule des Merlinreaktors.....	33
D.3	Charakterisierungsverfahren des Graphitmaterialien.....	35
D.3.1	Spezifische Oberfläche.....	35
D.3.2	Röntgenbeugungsanalyse, XRD.....	36
D.3.3	Differenzthermoanalyse (DTA/TG)	36
D.3.4	Autoradiographie.....	37
D.4	Messverfahren zur Bestimmung der Aktivität.....	37

D.4.1	Alpha-Spektrometrie.....	37
D.4.2	Liquid Scintillation Counting (LSC).....	38
D.4.3	Gamma-Spektrometrie.....	39
D.5	Verfahren.....	39
D.5.1	Verbrennung in reinem Sauerstoff.....	39
D.5.1.1	Überprüfung der Verbrennungsanlage.....	41
D.5.2	Thermische Behandlung in inerter Atmosphäre.....	42
D.5.2.1	Kalibrierung des Gasanalysators.....	48
D.5.2.2	Kalibrierung des Gaszuleitungssystems.....	49
D.6	Probenvorbereitung zur Aktivitätsmessung.....	52
D.6.1	Alpha-Spektrometrie.....	54
D.6.2	Liquid Scintillation Counting (LSC).....	54
D.6.3	Gamma-Spektrometrie.....	56
E	Ergebnisse und Diskussion.....	59
E.1	Charakterisierung der Graphitproben.....	59
E.1.1	Bestimmung der spezifischen Oberfläche.....	59
E.1.2	Untersuchung der Kristallinität mittels Röntgenbeugung.....	60
E.1.3	Bestimmung der Oxidationskinetik mittels Differenzthermoanalyse.....	63
E.2	Bestimmung des Radionuklidinventars der Graphitproben.....	65
E.2.1	Gammaspektrometrie der AVR-Graphitproben.....	65
E.2.2	Autoradiographie des Merlin-Graphitblocks.....	67
E.2.2.1	Gammaspektrometrie der Merlinproben für die Verbrennung.....	69
E.2.2.2	Gammaspektrometrie der Merlinproben vor der thermischen Behandlung.....	71
E.3	Ergebnisse aus der Verbrennung.....	72
E.3.1	AVR-Proben.....	72
E.3.2	Merlin, thermische Säule-Proben.....	74
E.4	Ergebnisse aus der thermischen Behandlung.....	78
E.4.1	Behandlung unter Inertgasatmosphäre, N ₂ : Pyrolyse.....	78
E.4.1.1	³ H Freisetzung.....	78
E.4.1.2	¹⁴ C Freisetzung.....	80
E.4.1.2.1	Bestimmung der Korrosion.....	83
E.4.2	Oxidation in Wasserdampf/Stickstoffatmosphäre.....	86
E.4.2.1	³ H Freisetzung.....	86

E.4.2.2	^{14}C Freisetzung.....	87
E.4.2.2.1	Bestimmung der Korrosion.....	89
E.4.3	Oxidation in mit Sauerstoff dotierter Inertgasatmosphäre.....	92
E.4.3.1	^3H Freisetzung.....	92
E.4.3.2	^{14}C Freisetzung.....	94
E.4.3.2.1	Korrosion durch Oxidation.....	95
E.4.4	Luftwirkung auf die in N_2 -Atmosphäre behandelten AVR-Abplatzungen.....	98
F	Resümee und Ausblick.....	103
G	Literaturverzeichnis.....	107
H	Anhang.....	113
H.1	Verzeichnis der Abbildungen.....	113
H.2	Verzeichnis der Tabellen.....	114
	Zusammenfassung/ Abstract.....	122

A Einleitung und Ziel der Arbeit

Graphit wird aufgrund seiner nuklearphysikalischen Eigenschaften sowie seiner thermischen und mechanischen Beständigkeit in gasgekühlten Kernreaktoren als Neutronenreflektor und Moderator sowie in Forschungsreaktoren in sogenannten thermischen Säulen verwendet. Während der Betriebsphase wird dieser Graphit durch Kontamination bzw. Aktivierung verunreinigt, so dass er beim Rückbau als schwach radioaktiver Abfall entsorgt werden muss. In Deutschland wurden zwei gasgekühlte, graphitmoderierte Hochtemperaturreaktoren betrieben; der Prototyp bei der Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor (AVR) in Jülich und der Thoriumhochtemperaturreaktor (THTR) als Leistungsreaktor in Hamm-Uentrop.

Beim Rückbau dieser beiden Reaktoren fallen ca. 1000 Mg Graphit an Ringeinbauten zur Entsorgung an. Das Volumen der graphithaltigen Materialien ist vergleichsweise groß gegenüber dem Radionuklidinventar und kann als schwachaktiver, nicht Wärme entwickelnder Abfall klassifiziert werden. Als Konzept für die Entsorgung ist die direkte Endlagerung mit einer volumenoptimierten Verpackung in einem Endlager für nicht Wärme entwickelnder Abfall vorgesehen. Da die Entsorgungskosten volumenbezogen sind, würde eine zusätzliche Volumenreduktion zu einer erheblichen Einsparung führen.

Weiterhin ist das Gesamt ^{14}C -Inventar dieser Graphitabfälle so hoch, dass über 3/4 des ^{14}C -Einlagerungsinventars des Endlagers „Konrad“, der für nicht Wärme entwickelnde Abfälle vorgesehen ist, ausgeschöpft würden. Somit ist dort eine direkte Endlagerung dieser Abfälle in dieser Form nicht sinnvoll.

Neben den graphitischen Einbauten aus den Hochtemperaturreaktoren fielen bei deren Betrieb auch noch ca. 1 Million kugelförmiger Brennelemente an, die zu über 90% aus mehreren Graphitschichten bestehen. Aufgrund ihres Aktivitätsinventars ist eine Endlagerung in Endlager „Konrad“ nicht möglich. Somit müssten sie in einem Endlager für Wärme entwickelnde Abfälle (Gorleben) eingelagert werden. Die Abtrennung der Graphitschichten von den kernbrennstoffhaltigen Coated Particles kombiniert mit einer anschließenden Dekontamination würde auch hier zu einer deutlichen Reduktion des Einlagervolumens für die Brennelemente führen. Ziel der Arbeit ist es daher ein Verfahren zur Dekontamination von Graphit zu entwickeln, dass der Hauptteil des Graphits soweit dekontaminiert werden kann, dass er nicht in einem radioaktiven Endlager entsorgt werden muss und eventuell für neue kerntechnische Anwendungen eingesetzt werden kann. Eine andere Möglichkeit wäre den dekontaminierten Graphit auf konventionellen Deponien preisgünstig zu lagern. Nach der

Separierung von ^{14}C muss für das abgetrennte ^{14}C untersucht werden, ob es in einer speziellen Matrix langzeitstabil eingelagert werden kann.

Eine reine Verbrennung des Graphits ist aufgrund der potentiellern $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzung nicht möglich. Möglicherweise können unterschiedliche CO_2 -Abscheidungstechniken eingesetzt werden.

Das Verfahren, das untersucht werden soll, ist die thermische Behandlung (Pyrolyse) in Inertgasatmosphäre bzw. eine oberflächensensitive partielle Oxidation. Der Schwerpunkt dieses Dekontaminationsprozesses ist die Abtrennung von ^{14}C , das aufgrund seiner Halbwertszeit von 5730 Jahren und seiner Biokompatibilität ein Schlüsselnuklid für die Langzeitsicherheit bei der Entsorgung darstellt.

Für den Abtrennprozess spielt die Verteilung und die chemische Bindung des ^{14}C im Graphit eine zentrale Rolle. Das ^{14}C entsteht wie frühere Arbeiten zeigen aus ^{14}N durch eine (n,p)-Reaktion. Der Stickstoff wiederum kommt bei der Herstellung der Brennelemente als Verunreinigung in die Graphitmatrix, beim Reaktorbetrieb durch Diffusion gasförmig in die Poren des Graphits aus dem Kühlmittel.

B Rückblick und Kurzbeschreibung des Vorhabens

B.1 Aufbau des Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktors (AVR)

Mit dem Bau des AVR (Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor) in Jülich in den 60'er Jahren begann in Deutschland die Ära der Entwicklung von Hochtemperaturreaktoren. Der AVR war ein Hochtemperaturversuchsreaktor mit einer elektrischen Bruttoleistung von 15 MW. Die kumulierte Stromerzeugung beträgt 1,7 TWh [4][56]. Nach 21 erfolgreichen Betriebsjahren wurde der Reaktor am 31. Dezember 1988 abgeschaltet.

Die Abbildung B.1 stellt das Modell des AVR-Hochtemperaturreaktors dar. Alle Komponenten des Primärsystems, d.h. Reaktor-Core, Dampferzeuger, Gebläse und Gasführungen, sind in zwei konzentrischen Stahl-Druckbehältern mit Zwischenraumabschirmung und Sperrgasatmosphäre zusammengefasst. Das Core besteht aus einem Graphithohlzylinder, in den die Brenn- und Moderatorelemente eingeschüttet werden. Die rund 100.000 kugelförmigen Brennelemente (Abb. B.2) erzielten eine thermische Leistung von 46 MW [71] [3]. Das ergibt bei einem Core-Durchmesser von 3,0 m und einer Core-Höhe von 4,32 m eine mittlere Leistungsdichte von $2,2 \text{ MW/m}^3$ [56].

Die Kugeln rutschen durch ein Abzugsrohr im konischen Core-Boden zum Beschickungsraum, der unter dem Reaktorbehälter liegt. Dort werden alle Kugeln auf Abbrand und mechanische Abnutzung untersucht und je nach Zustand dem Kreislauf entzogen oder über eines der fünf Förderrohre pneumatisch in das Core zurückgegeben. Als Fördergas im Primärkreis dient Helium, das auf der Gebläsedruckseite entnommen wurde. Im Leistungsbetrieb erfolgt ein kontinuierliches Umwälzen der kugelförmigen Brennelemente. Etwa 150 Kugelelemente pro Stunde wurden umgewälzt und 3 abgebrannte Brennelemente durch frische ersetzt. Ein Brennelement verweilte im Mittel etwa drei Jahre im Core, wobei es in dieser Zeit das Core dreimal durchläuft. [1][8].

Die Core-Wandungen werden durch den 50 cm dicken Reflektor aus Reaktorgraphit und eine 50 cm dicke Kohlesteinabschirmung gebildet, die aus einzelnen Blöcken bestehen. Der Deckenreflektor, zugleich Neutronen- und Gammastrahlenabschirmung für den Dampferzeuger, und der trichterförmige Bodenreflektor haben radiale Schlitze zur Kühlgasführung [56].

Am Umfang des Core-Zylinders wurden 4 radiale Graphitnasen zur Aufnahme der Abschaltstäbe eingebaut. Eine dünnwandige Stahlumhüllung nahm die durch die Wärmeausdehnung auftretenden Kräfte im Core auf. Diese Core-Umhüllung und der sich

anschließende thermische Schild sind die einzigen Stahl-Bauelemente des Kugelhaufenreaktors. Sie sind jedoch ausreichend weit vom Core entfernt, um die Neutronenökonomie nicht zu beeinträchtigen. Der Reaktorkern wird mit Helium gekühlt, das beim Durchströmen der Kugelschüttung auf 700 °C bis 950 °C erhitzt wird. Das Kühlgas-Helium nimmt die durch Kernspaltungen entstehende Wärme auf und transportiert sie in den Dampferzeuger zur weiteren Nutzung [1].

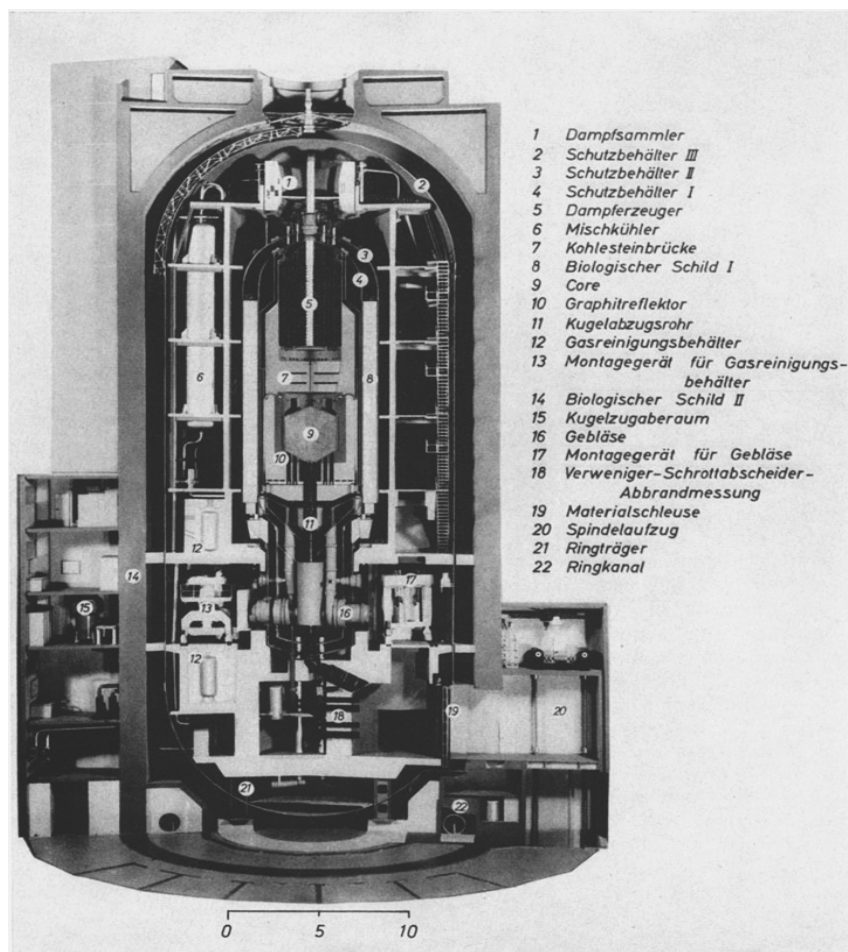


Abbildung B.1: Schnitt durch ein Modell des AVR- Reaktors [4]

Die Brennelementkugeln haben etwa 60 mm Durchmesser und bestehen aus Graphit, in dem der Brennstoff in Form von vielen kleinen beschichteten Teilchen sog. „Coated Particles“ eingebettet ist [3]. Der Aufbau eines kugelförmigen Brennelements ist in der Abbildung B.2 veranschaulicht.

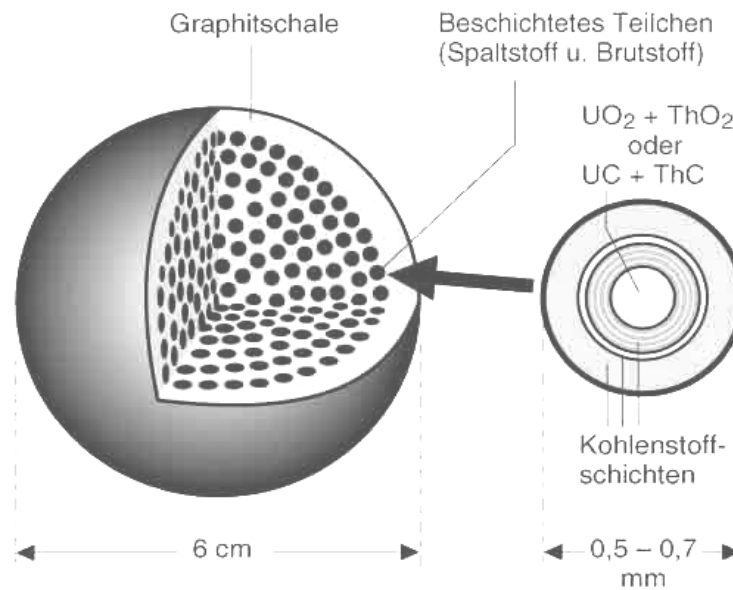


Abbildung B.2: Schematische Darstellung der Brennstoffkugel des Kugelhaufensreaktors [58]

Die Pyrokohlenstoff-Siliziumkarbid-Umhüllung des Kernes weist außer ihrer hohen Dichtigkeit auch eine hohe mechanische Festigkeit auf. Ein Teil der bei der Kernspaltung entstehenden radioaktiven Spaltprodukte ist gasförmig, z.B. Xenon. Diese Spaltproduktgase bauen innerhalb der dichten Umhüllung des Brennstoffes während der Bestrahlung erhebliche Drucke auf. Sie können in der Größenordnung von 100 bar liegen [3]. Die Kohlenstoffschichten aus Pyrokohlenstoff (PyC) beziehungsweise Siliziumkarbid (SiC) nehmen den inneren Druck auf und verhindern das Austreten der gasförmigen Spaltprodukte [1].

Der Unterschied zwischen dem Matrixgraphit und den Reaktorgraphiten besteht darin, dass bei der Herstellung der Graphitmatrix kein Graphitierungsprozess oberhalb 2500 °C durchgeführt wird. Wegen der eingebetteten Brennstoffteilchen müssen die Behandlungstemperaturen unterhalb 2000 °C liegen, da sonst eine Diffusion von Schwermetallatomen aus dem Kern durch die Hüllschichten in die Matrix stattfinden würde. Dies würde zu einer erhöhten Kontamination des Kühlmittels führen, weil die Spaltprodukte vergleichsweise leicht durch die graphitische Matrix hindurchdiffundieren könnten [7].

B.2 Forschungsreaktor Merlin

Der Forschungsreaktor FRJ-1, Merlin (vgl. Abb.B.3) wurde von 1958 bis 1962 auf dem Gelände des Forschungszentrums Jülich (ehm. KFA) errichtet. Seit 1964 wurde er zur Durchführung von Experimenten betrieben. Von 1964 bis 1985 wurde er mit zunächst 5 MW und später 10 MW thermischer Leistung bei einem maximalen thermischen Neutronenfluss von $1,1 \cdot 10^{14} \text{ n/cm}^2\text{s}$ betrieben [2].

Beim Forschungsreaktor Merlin handelte es sich um einen mit Leichtwasser moderierten und gekühlten Schwimmbad-Reaktor britischer Bauart [6]. Nach ca. 21 Betriebsjahren wurde der Forschungsreaktor 1985 endgültig abgeschaltet und in den Stillstand überführt. Noch im gleichen Jahr wurden die Brennelemente aus der Anlage entfernt und bis 1988 in die USA und danach nach Großbritannien (Dounreay) zur Wiederaufarbeitung verbracht [77]. Im Rahmen des Rückbaus wurden ca. 10 t Grafitsteine aus den thermischen Säulen ausgebaut und über die Abteilung Dekontamination entsorgt [78].

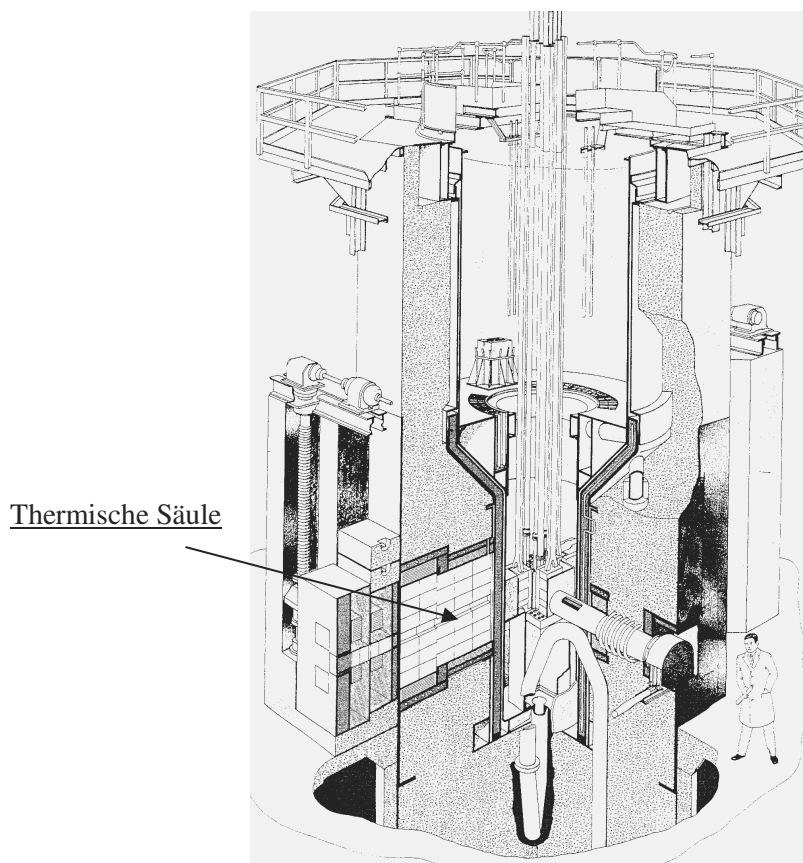


Abbildung B.3: Schnitt durch den Merlinreaktor FRJ-1 [3]

C Stand der Wissenschaft und Technik

C.1 Graphit, Material für Kernreaktoren

Graphit ist ein vielseitiger Werkstoff, der in vielen Bereichen eingesetzt wird. Graphit weist einen kleinen Neutronenabsorptionsquerschnitt und gute Moderatoreigenschaften auf. Deswegen erfüllt er eine Reihe von Anforderungen, die an Moderatormaterialien und Reflektormaterialien gestellt werden:

- gute Neutronenmoderation;
- steigende Festigkeit mit steigender Temperatur bis etwa 2500 °C bei vergleichsweise geringer Raumdichte (1,4-1,85 g/cm³);
- hohe Temperaturwechselbeständigkeit;
- gute Dimensionsstabilität bei hoher Strahlenbelastung;
- hohe Wärmeleitfähigkeit auch bei hohen Temperaturen und bei Neutronenbestrahlung;
- geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient;
- chemische Beständigkeit in nahezu allen Medien auch bei hohen Temperaturen mit Ausnahme stark oxydierender Mittel;
- Beständigkeit unter reduzierenden bzw. neutralen Bedingungen bis etwa 3000 °C
- und gute mechanische Bearbeitbarkeit [7][9].

Wegen der Hochtemperaturbeständigkeit des Graphits hat er bei Hochtemperaturreaktoren diverse Einsatzmöglichkeiten, als Moderator, Reflektor und Brennelementmatrixmaterial.

C.1.1 Struktur des Graphits

Die Kohlenstoffatome im Graphit sind sp²-hybridisiert. Die drei Elektronen der sp²-Hybridorbitale bilden drei kovalente σ-Bindungen aus. Das vierte, nicht hybridisierte π-Elektron bleibt freibeweglich und erzeugt eine quasi-metallische Bindung zwischen den hexagonalen Schichtebenen. Der Zusammenhalt zwischen den Schichtebenen wird auf schwache van der Waals Kräfte zurückgeführt [9][10].

In hexagonalem Graphit ist die dritte Schicht genau über der ersten angeordnet und in rhomboedrischem liegt erst die vierte Schicht über der ersten. Die rhomboedrische Modifikation kann durch mechanische Beanspruchung (z.B. kurzzeitiges Mahlen in Kugelmühle) hergestellt werden. Während der Hochtemperaturbehandlung über 2000 °C geht die rhomboedrische Form vollständig in die hexagonale über, d.h. dass die hexagonale Modifikation die stabilere Form des Graphits unter Normalbedingungen ist [9].

C.1.1.1 Polykristalliner Graphit

In Kernreaktoren findet Graphit nicht in seiner natürlichen Form Anwendung, sondern als künstlich hergestellter Formkörper, der je nach Einsatzzweck unterschiedlich zusammengesetzt wird. Dieser polykristalline Graphit wird so hergestellt, dass Füllerkokskörner zuerst mit kohlenstoffhaltigem Bindemittel (Teer, Pech) vermischt und anschließend ausgeformt werden [7].

Der folgende Graphitierungsprozess bei Temperaturen zwischen 2500 °C und 3000 °C dient der Kristallisation des Formkörpers. Bei diesem Behandlungsschritt bildet sich im Idealfall zwischen den einzelnen Füllerkokskörnern ein Kristallgitter aus. Tritt dieser Fall nicht ein, unterliegen die Schichtebenenabstände der einzelnen Kohlenstoffschichten starken Schwankungen, was sich negativ auf die Oxidationsbeständigkeit der Materialien auswirkt [70]. Der Gefügebau von polykristallinem Graphit ist heterogen (vgl. Abb.C.2). Die Füllerkokskörner bestehen aus Mikrokristalliten und bilden innerhalb des Korngefüges die Mikroporen. Das Füllermaterial bildet beim Graphitieren Binderbrücken, die ihrerseits Makro- und Mesoporen enthalten. Die Porosität von Feinkorngraphiten liegt, bedingt durch die bei der Zersetzung des Bindemittels entstehenden Gase, bei 15%-20 %.

Oxidierende Gase werden nur durch die offenen Makro- und Mesoporen transportiert [19].

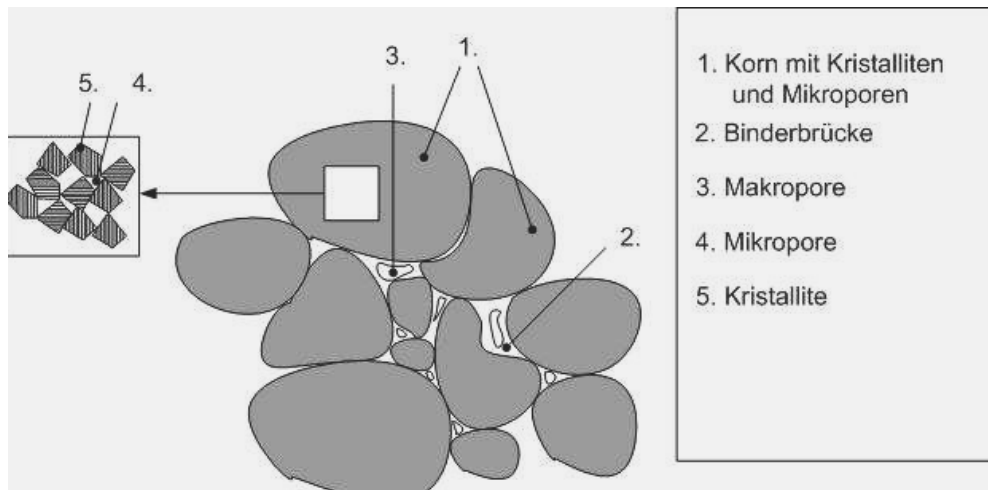


Abbildung C.2: Skizze eines Polykristalliner Graphitformkörper

C.1.2 Chemische Reaktionen des Graphits

Reiner Graphit ist ein chemisch inertes Material. Es ist säure- und laugenbeständig. Die chemischen Eigenschaften des Graphits sind von seiner Anisotropie geprägt. Die Reaktionen mit Gasen oder Dämpfen treten an den „aktiven Seiten“ auf, d.h. am Rande der Basisflächen des Kristalls, den Zick-Zack-Flächen $\{101\}$, den Arm-Chair-Flächen $\{112\}$ (siehe Abb. C.3) und an den Defektstellen, wie Dislokationen oder Leerstellen im Gefüge [44].

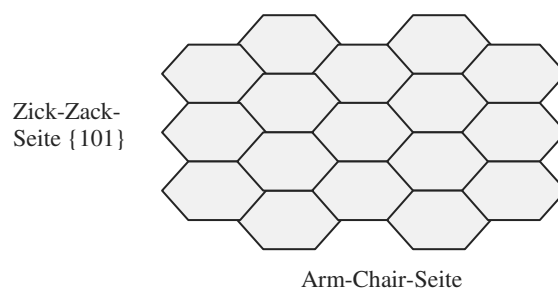


Abbildung C.3: Die aktiven Seiten des Graphitkristalls

Thomas [37] hat die Oxidation von Graphitkristallen bei einer Temperatur von 846 °C untersucht und stellte fest, dass die Reaktionsrate an Zick-Zack-Seiten 1.20 Mal schneller als an den Arm-Chair-Seiten ist.

Die Reaktionen an den Basisflächen verlaufen sehr langsam. Dies liegt an den großen Energieunterschieden der Graphitkristalle in kristallographisch verschiedenen Richtungen.

Die liegen bei 5 J/m^2 für prismatische Flächen und bei $0,11 \text{ J/m}^2$ für Basisflächen [32]. Die Energieunterschiede erklären die trägen und schnellen Reaktionsraten an den Basis- bzw. prismatischen Flächen.

Die Reaktionsfähigkeit des Graphits wird auch vom Porositätsgrad beeinflusst. Eine hohe Porosität führt zur Vergrößerung der Oberfläche, wodurch sich die Reaktionsfähigkeit erhöht. Die Reaktionsfähigkeit der Graphitmaterialien hängt stark mit der Temperatur zusammen. Die Reaktionsfähigkeit nimmt gegenüber stark oxidierenden Reagenzien mit steigender Temperatur zu, z.B. bei einer Temperatur über 450°C oxidiert Graphit sehr leicht mit Wasser und Sauerstoff [32].

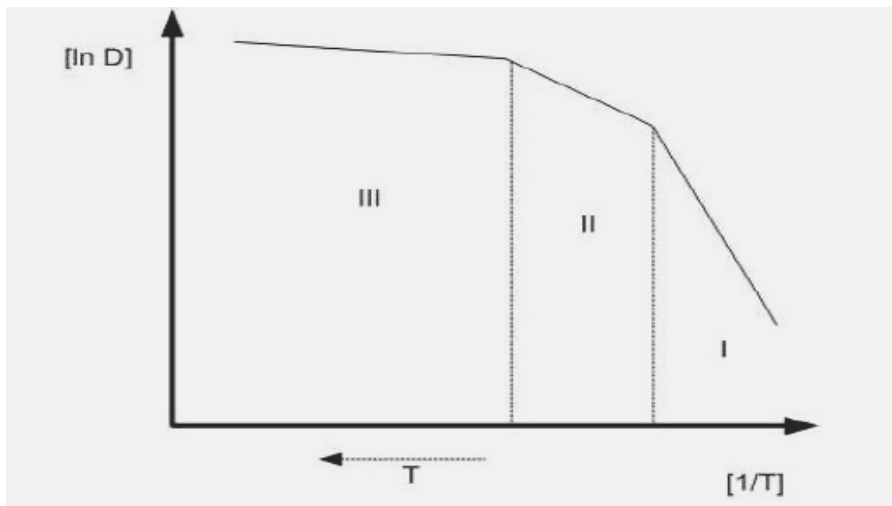
Der in Hochtemperaturreaktoren (HTR) verwendete Graphit unterliegt einem ständigen Korrosionsangriff durch die im Helium vorhandenen Verunreinigungen. Es sind insbesondere H_2O , O_2 und H_2 , die beim HTR unter normalen Betriebsbedingungen mit Partialdrücken von $1\text{-}500 \cdot 10^{-6}$ bar im Kühlmittel Helium bei 40 bar Gesamtdrucks enthalten sind. Die Graphitkorrosion erfolgt beim stationären Betrieb und bei einem Störfall mit Wassereinbruch vorwiegend durch Wasserdampf; bei einem Lufteinbruch in Folge eines Druckentlastungsstörfalles erfolgt sie hauptsächlich durch Sauerstoff [7].

Man unterscheidet folgende Korrosions-Angriffsarten:

- Gleichmäßiger Angriff im Inneren des porösen Körpers
- Ortsabhängiger Angriff im Inneren des porösen Körpers
- Oberflächenangriff.

Er wird durch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen des Graphits und den Stofftransport bestimmt [7][17].

An dieser Stelle kann man auf das sogenannte Arrhenius-Diagramm, das in Abbildung C.4 dargestellt ist, verweisen: Das Diagramm beschreibt im Allgemeinen die Reaktionen zwischen Gasen und porösen Körpern. Die Umsatzmechanismen und Umsatzgeschwindigkeiten werden in drei Temperaturbereiche gegliedert, die durch chemische und physikalische Vorgänge beeinflusst werden.



- I- Kontrolle der Oxidationsrate D durch chem. Reaktionen
- II- Kontrolle der Oxidationsrate D durch Porendiffusion
- III- Kontrolle der Oxidationsrate D durch Grenzschichtdiffusion

Abbildung C.4: Arrhenius- Darstellung der Korrosionsmechanismen [8]

Der Korrosionsbereich I wird als chemischer Bereich bezeichnet. Dieser erfolgt bei Temperaturen von $T < 500^\circ\text{C}$. Der Kohlenstoffumsatz wird dadurch bestimmt, dass das Reaktionsgas tief in das Porengefüge eindringt und die gesamte Oberfläche des offenen Porensystems angreifen kann. Die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion ist so langsam, dass sich die Konzentration des antransportierten Reaktionsgases auch im Innern des Graphits nicht verändert [7].

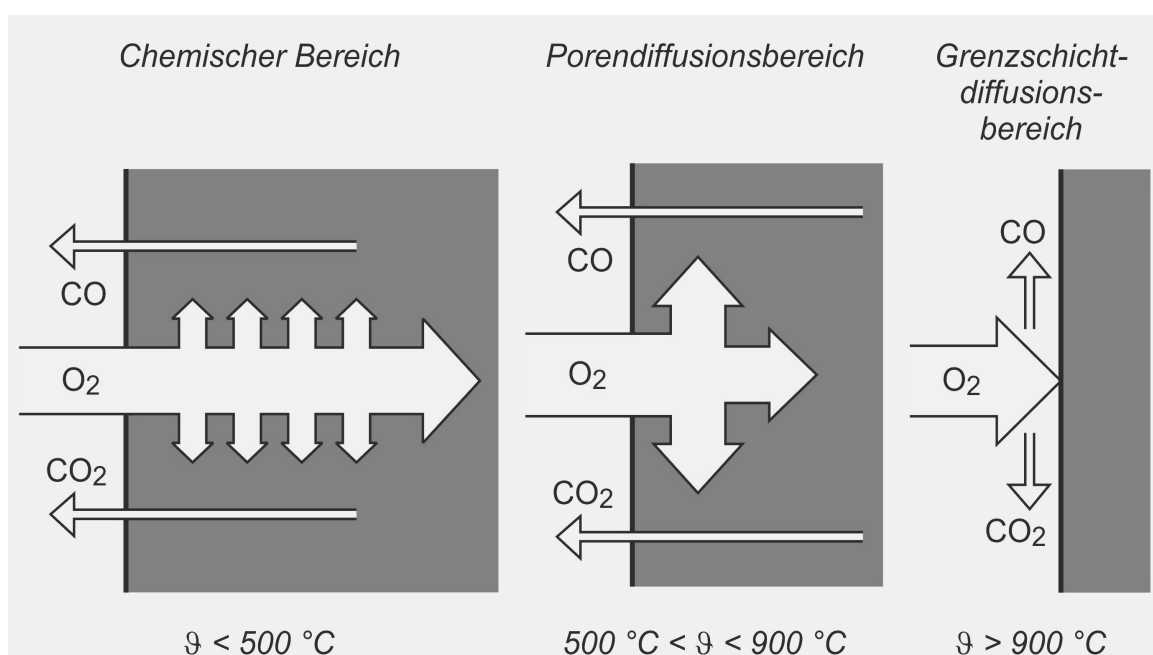


Abbildung C.5: Schematische Darstellung der Oxidation für die drei Temperaturbereiche [8]

Im Bereich II ($500\text{ °C} < T < 900\text{ °C}$) wird die Oxidationsrate durch Porendiffusion bestimmt (vgl. Abb. C.5). Mit steigender Temperatur wird der Sauerstoff schneller verbraucht, was in tieferen Zonen des porösen Körper zu einem Sauerstoffmangel führt. Demzufolge bleiben die tieferen Feststoffschichten unberührt, die Reaktionsrate nimmt mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche ab. Analog gilt dies auch für die Graphit-Wasserreaktion: Im Temperaturbereich von etwa 850 °C bis 1350 °C sind die Wasserkonzentrationsgradienten so steil, dass mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche die Reaktionsrate abnimmt [7].

Der Grenzschichtdiffusionsbereich (Zone III), tritt bei Temperaturen oberhalb $T > 900\text{ °C}$ auf. Bei $T \geq 900\text{ °C}$ (bzw. 1250 °C bis 1400 °C bei der Wasser-Graphit-Reaktion [7]) ist die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion so hoch, dass der Sauerstoff direkt an der Oberfläche verbraucht wird, sodass das Reaktionsgas in tieferen Schichten des porösen Körpers nicht eindringen kann. Es finden keine Reaktionen im Inneren des Feststoffes statt. Der Reaktionsumsatz ist in diesem Bereich nahezu temperaturunabhängig [7][16].

Sauerstoffreaktionen



Die exotherme Kohlenstoff-Oxidation wird durch das Sauerstoffangebot aus dem Gasstrom begrenzt. CO und CO₂ sind Primärprodukte, durch Folgereaktion kann eine Nachverbrennung des CO mit $\frac{1}{2} \text{O}_2$ erfolgen. Die Oxidation ist exotherm und mit einer Wärmefreisetzung verbunden [7][12].

Kohlenstoffdioxidreaktion

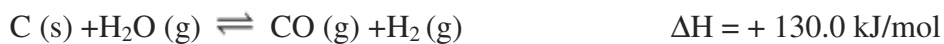


Die so genannte Boudouard-Reaktion stellt ein Gleichgewicht zwischen CO und CO₂ dar, das sich bei der CO₂-Umwandlung mit C einstellt. Die hohen Temperaturen verschieben das Gleichgewicht aufgrund der endothermen Reaktionen nach rechts zur CO-Seite [13]. In Anwesenheit eines Katalysators, bei steigendem CO-Druck und relativ niedriger Temperatur (500 °C) verschiebt sich die Reaktion zur Eduktseite, was eine exotherme Reaktion begünstigt [19].

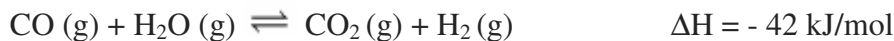
Wasserdampfreaktionen

Der nach einem evtl. Dampferzeuger-Rohrreißer in das Primärsystem einströmende Dampf führt zur einer Reaktion des Dampfes mit den heißen Graphiteinbauten unter Bildung von Wassergas [7].

Wassergas- Bildung



Homogene Gas-Reaktion- Konvertierung



Radiolytische Reaktionen - Hydrierung

Die folgenden Reaktionen erhöhen lediglich die Methankonzentration



Graphit reagiert nicht mit Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen. Erst im Temperaturbereich von 1000 - 1500 °C kommt es zur Methanbildung. Will man den CH₄-Anteil vergrößern, so muss der Druck erhöht werden, um die erforderlichen Gleichgewichte der Kohlenstoff- und Kohlenmonoxidhydrierung zu begünstigen [15].

Nukleargraphit weist gewöhnlich noch geringe Mengen an Verunreinigungen auf. Diese können katalytisch wirken und die Graphit-Gas-Reaktionen unterstützen. Zu ihnen gehören z.B. Eisen, Nickel, Chrom. Die Verunreinigungen können auch als Spaltprodukte wie Barium, Cäsium, oder Strontium in den graphitischen Teils des Brennelementes gelangt sein. Sie wirken ebenfalls katalytisch [7].

C.2 Entstehungswege des ^{14}C und ^3H

C.2.1 Kohlenstoffs-14-Bildung

Das Kohlenstoffisotop ^{14}C ist ein schwacher β -Emitter, mit einer maximalen Energie von 0,156 MeV und einer Halbwertszeit von 5700 Jahre.

Der Kohlenstoffisotop ^{14}C kann durch Neutronenaktivierungsreaktionen der Isotope ^{14}N , ^{13}C und ^{17}O gebildet werden. Die ^{14}C -Produktionsraten sind in starkem Maße von der angenommenen Stickstoffverunreinigung abhängig [35]. In der Tabelle C-1 [7] sind ^{14}C Bildungsreaktionen aufgelistet.

Die Wirkungsquerschnitte σ beziehen sich auf thermische Neutronen mit einer Geschwindigkeit von 2200 m/s, bzw. einer Neutronenenergie von 0,0253 eV [34].

Zur Aktivierungsberechnung wurde ein Graphitvolumen von 1cm^3 , ein Neutronenfluss von $5 \cdot 10^{13} \text{N/cm}^2 \text{s}$ und eine Bestrahlungszeit von einem Jahr angenommen. Der Haupt- ^{14}C -Anteil entsteht aus der ^{14}N -Reaktion. Die hohe Aktivität von 10^4Bq pro cm^3 ist auf den hohen Wirkungsquerschnitt zurückzuführen.

Tabelle C-1: ^{14}C -Aktivierungsreaktionen

Reaktion	Isotopenhäufigkeit [%]	Massenanteil im Graphit [ppm] (*Annahme)	Wirkungsquerschnitt σ [barn]	Aktivität [Bq]
$^{14}\text{N}(\text{n,p})^{14}\text{C}$	99,63	30	$\sigma(\text{n,p})1,81$	2,56E+04
$^{13}\text{C}(\text{n},\gamma)^{14}\text{C}$	1,1	11100	$\sigma 0,0009$	5,06E+03
$^{17}\text{O}(\text{n},\alpha)^{14}\text{C}$	0,04	> 30*	$\sigma(\text{n},\alpha)0,235$	> 2,73E+03

Da aufgrund der hohen Temperatur viele Verunreinigungen den Graphit und die metallischen Einbauten des Reaktors korrosiv angreifen, müssen an das Kühlgas Helium hohe Reinheitsanforderungen gestellt werden. Die wesentlichen inaktiven gasförmigen Verunreinigungen sind H_2O , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2 , und Argon. Elementarer Sauerstoff wurde nicht nachgewiesen, da er oberhalb von etwa 250°C mit Graphit reagiert [67].

Stickstoff ist auch als Verunreinigung innerhalb des Graphitkörpers anwesend. Er nimmt Leerstellen im Kristallgitter ein oder liegt gasförmig in den Poren des Bindermaterials vor. Je nach Art des Reaktorsgraphits enthält er unterschiedliche Stickstoffkonzentrationen, sie schwanken in der Regel zwischen 10 bis 100 ppm [35].

Die Abbildung C.6 zeigt den Zusammenhang zwischen ^{14}C -Bildungsrate und Menge der Stickstoffverunreinigungen. Die ^{14}C -Produktionsraten sind daher stark von der Stickstoffverunreinigung im Brennelementgraphit abhängig [35].

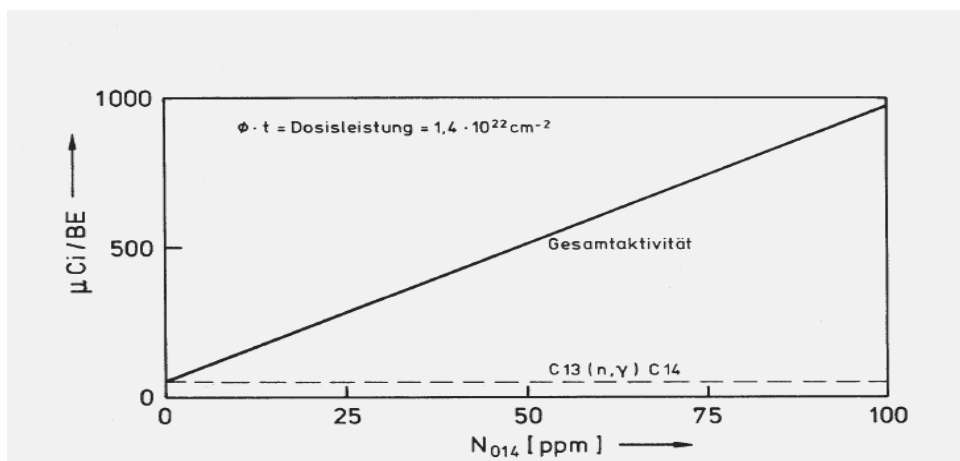


Abbildung C.6: ^{14}C Produktion in einem THTR Brennelement in Abhängigkeit von der Stickstoffverunreinigung des Graphits

Weil die ^{14}N Aktivierung die entscheidende Quelle für die ^{14}C Bildung darstellt [19] wäre die Verminderung der Stickstoffverunreinigungen in Reaktormaterialien eine Option das Radiokarboninventar zu verringern. Die Hauptmenge des Stickstoffs stammt aus der Luft und wird während Lagerung des Graphits an der Oberfläche absorbiert, bzw. füllt in Form von Luft einen Teil der Poren aus. Daher sollten zum Einsatz kommende Reaktorgraphite bei der Herstellung nach einem Graphitierungsprozess einem zusätzlichen Gasreinigungsschritt bei 2500°C unterzogen werden. Hierbei könnte durch Begasen des Graphits mit Halogengas die das gesamte Porenvolumen ausfüllenden Stickstoffanteile der Luft zum größten Teil beseitigt werden [35].

C.2.2 Entstehungsmechanismus des Tritiums (^3H)

Tritium ist das radioaktive Isotop des Wasserstoffs, das im Kernreaktor durch Urankernspaltung $^{235}\text{U}(\text{n},\text{f})^3\text{H}$ und durch Wechselwirkung leichter Elemente wie ^3He , $^6,^7\text{Li}$, $^{9,10}\text{B}$ mit Neutronen [55] gebildet wird. In der Tabelle C-2 sind die wichtigsten Reaktionen für die Tritiumentstehung zusammengefasst [7][55].

Tabelle C-2: Tritiumaktivierungsreaktionen

Reaktion	Isotopenhäufigkeit [%]	Isotopenanteil im Graphit [ppm] (* Annahme)	Wirkungsquerschnitt σ [barn]	Aktivität [Bq]
$^6\text{Li}(\text{n},\alpha)^3\text{H}$	7,5	2,0E-06	$\sigma(\text{n}, \alpha)940$	2,06E+06
$^3\text{He}(\text{n},\text{p})^3\text{H}$	0,00013	> 2,0E-06*	$\sigma(\text{n},\text{p})5327$	
$^{10}\text{B}(\text{n},2\alpha)^3\text{H}$	20	2,0E-06	$\sigma(\text{n}, 2\alpha)3836$	5,05E+06

In Hochtemperaturreaktoren spielt neben Spaltungsreaktionen die $^6\text{Li}(\text{n},\alpha)^3\text{H}$ -Reaktion des als Verunreinigung im Matrixgraphit der Brennelemente, im Moderatorgraphit und im Reflektorgraphit vorliegenden Lithiums eine bedeutende Rolle. Das Lithium ist an den Basisflächen lokalisiert. Die ^3H Produktion aus ^6Li ist daher durch die Verunreinigung des Graphits (zwischen 0,007 und 0,25 ppm) und des Brennstoffs (33 ppm) mit Lithium und durch die thermische Neutronendosis bestimmt [55].

Der Heliumanteil (^3He) des Kühlgases Helium trägt zur Tritiumentstehung durch eine $(\text{n},\text{p})^3\text{H}$ - Reaktion bei [7].

Der Tritiumanteil aus der Spaltung hängt von Spaltstoff und vom Neutronenspektrum ab. Eine Berechnung erfordert die genaue Kenntnis der Spaltausbeute. Diese liegt im Bereich von $1,1 \cdot 10^{-4}$ Tritionen (Kation des Tritiums $^3\text{H}^+$) pro Spaltung für U-233 + n (0 MeV) und $1,3 \cdot 10^{-4}$ Tritionen pro Spaltung für U-235 + n (0 MeV) [60].

C.3 Transportvorgänge im Graphitkörper

C.3.1 Diffusion

Durch das Barrierensystem der Brennstoffteilchen (siehe Abb. B.3) und die graphitische Matrix soll verhindert werden [20][42] dass die radioaktiven Spaltprodukte, bzw. die Aktivierungsprodukte in den Kühlkreislauf gelangen, und damit eine Kontamination erfolgt.

Die Diffusion durch den Graphit und die Brennelementmatrix ist für die Spaltprodukte von Bedeutung, die nicht vollständig in den Hüllschichten der Brennstoffteilchen zurückgehalten werden [7]. Die Spaltprodukte, wie: $^{134,137}\text{Cs}$, ^{90}Sr , ^{110}Ag sind hauptsächlich verantwortlich für die Kontamination des Primärkreislaufs des HTR.

Gelangen die Spaltprodukte in die umgebende Graphitmatrix, so wird die Verunreinigung durch ihr Diffusionsverhalten im Graphit bestimmt.

Diffusionsabläufe im Graphitkörper werden durch physikalisch-chemische Vorgänge beeinflusst. Es können Adsorptionsvorgänge und Desorptionsvorgänge auftreten, die den Massentransport hindern oder fördern. Die Wirkung derartiger Vorgänge auf die Diffusion hängt von den transportierten Elementen und von der strukturellen Beschaffenheit der Graphitkomponente ab, die an verschiedenen Orten des Gefüges unterschiedlich sein kann [7].

Je nachdem, ob der Diffusionsvorgang im Kristallgitter oder entlang von Grenzflächen abläuft, spricht man von Volumendiffusion oder Grenzflächendiffusion. Bei der Grenzflächendiffusion unterscheidet man zwischen der Korngrenzendiffusion (entlang zweier benachbarter Kristalle) und der Oberflächendiffusion (an äußeren oder inneren Oberflächen). Die Volumendiffusion beschreibt Atombewegungen im festen Körper. Die Atomwanderung, siehe Abb.C.7 ist auf Defekte im Kristallgitter (Leerstellen, Zwischengitterplätzen) zurückzuführen [24][25].

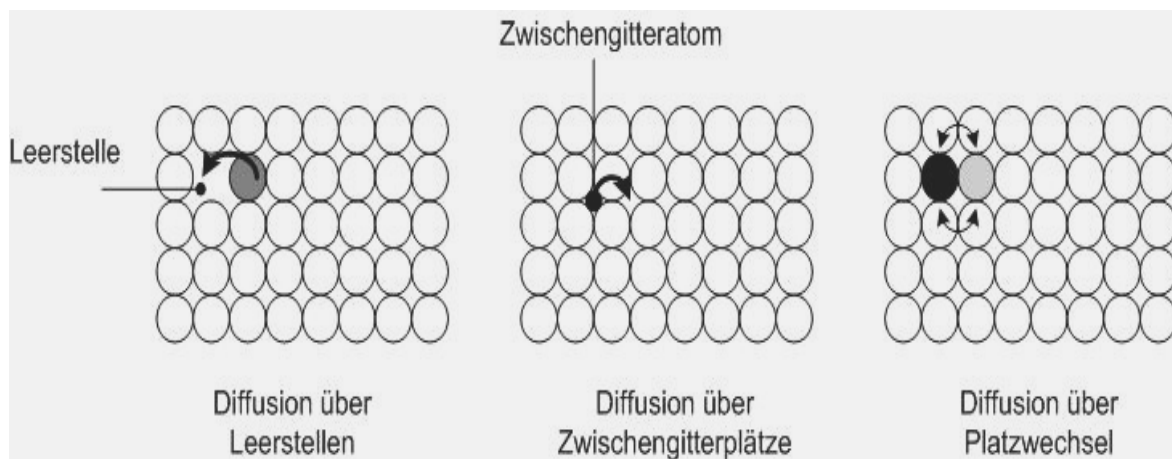


Abbildung C.7: Möglichkeiten des Materialtransports [19]

Diese im Kristallgitter auftretenden Fehler können auch die Eigenschaften des graphitischen Materials, und daher der Verlauf der Reaktionen beeinflussen.

Die ungestörte Diffusion wird durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

Nach dem ersten Fick'schen Gesetz ist die Teilchenstromdichte (Fluss) J ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) proportional dem örtlichen Konzentrationsgradienten entgegen der Diffusionsrichtung $\partial c / \partial x$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-4}$). Die Proportionalitätskonstante ist der Diffusionskoeffizient D ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) [61].

Die quantitative Beziehung zwischen Diffusionskoeffizienten und Temperatur wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$D = D_0 e^{-E_a/RT}$$

E_a : Aktivierungsenergie der Diffusion
 R : Gaskonstante, 8.314 J/mol K
 T : absolute Temperatur, K
 D_0 : Diffusionskonstante

Die Aktivierungsenergie (E_a) ist aufzuwenden, damit das diffundierende Atom die Potentialschwelle zwischen zwei Gitterplätzen überwinden kann [7].

C.3.2 Sorption

Gitteratome, die sich an der Oberfläche eines Festkörpers befinden, treten nur einseitig mit Nachbaratomen in Wechselwirkung. Es entstehen nicht gesättigte Valenzen, die eine Bindung von Fremdatomen an der Oberfläche ermöglichen. Dieser Oberflächeneffekt wird als Adsorption bezeichnet. Dringen Fremdatome zusätzlich in das Volumen des Festkörpers, so nennt man das Absorption [7]. Sorption umfasst beide Vorgänge.

Die Art der Kräfte, die eine Absorption bewirken ist verschieden. Im allgemeinen unterscheidet man zwei Prozesse, die Physisorption und Chemisorption. Mit Physisorption bezeichnet man den Vorgang, der zu einer lockeren Haftung bei der Wechselwirkung von inaktiven gasförmigen Atomen an der adsorbierenden Oberfläche führt.

Bei der Einwirkung von aktiven gasförmigen Atomen auf eine adsorbierende Oberfläche kann es zur Bildung von chemischen Bindungen an der Oberfläche kommen. Dieser Vorgang wird als Chemisorption bezeichnet [55].

C.4 Radionuklidinventar der Abfälle aus dem AVR Reaktor

Bei dem Rückbau der kerntechnischen Anlagen fallen große Mengen an kontaminierten Abfällen an. In Tabelle C-3 ist das Radionuklidinventar der graphitischen Abfälle/Bauelemente des AVR-Reaktors aufgelistet.

Tabelle C-3: Spezifisches Inventar der einzelnen Komponente [Bq/g]*

Nuklide	Graphit (65 Mg)	Kohlesteine (158 Mg)**	Dampferzeuger (42,5 Mg)	Thermischer Schild (141,5 Mg)
^{14}C	7,1 E04	1,8 E06	4,2 E01	6,2 E01
^3H	5,5 E06	7,8 E07	6,4 E04	9,2 E04
^{60}Co	8,0 E04	8,2 E05	2,8 E04	3,9 E04
^{36}Cl	2,3 E01	3,7 E02	-	-
^{137}Cs	1,0 E04	2,0 E04	7,0 E05	3,0 E03
^{90}Sr	1,0 E04	5,0 E04	7,1 E05	1,0 E03

*Zahlen für 2005 und basieren auf Berechnungen und Messungen;

**Graphit mit höheren Verunreinigungsanteil

Bei der Langzeitbetrachtung der Endlagerung spielt ^{14}C eine bedeutende Rolle. Seine große Halbwertszeit und die Biokompatibilität (Einbaubarkeit in die biologischen Systeme) stellen eine Gefährdung für die Biosphäre dar.

Wie aus der Tabelle C-3 abzuleiten ist, ist der Gehalt von ^{14}C , ^3H oder ^{60}Co beim Kohlestein höher als beim Graphit. Dies resultiert aus dem höheren Anteil der Verunreinigungen, aus denen durch die Neutronenbestrahlung die Aktivierungsprodukte entstehen.

In der Tabelle C-4 ist die Aktivität der aus dem AVR-Reaktor anfallenden keramischen Abfälle erfasst. Diese Nuklide machen den größten Beitrag an der Gesamtaktivität aus. Als Vergleich sind maximal zulässige Aktivitäten der einzelnen Radionuklide, die im Endlager Konrad nicht überschritten werden dürfen, aufgelistet.

Tabelle C-4: AVR Gesamtaktivität [Bq] und die maximal zulässige Aktivität im Konrad

Nuklide	AVR Aktivität	Konrad- max. zulässige Aktivität
^{14}C	2,9 E14	4,0 E14
^3H	3,2 E15	6,0 E17
^{60}Co	1,4 E14	5,0 E18**
^{36}Cl	7,4 E10	
$^{137}\text{Cs}^*$	8,5 E12	
$^{90}\text{Sr}^*$	1,9 E13	

*Angaben ohne Dampferzeuger; ** Gesamt $\beta\gamma$

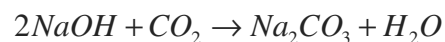
Das ^{14}C -Inventar der AVR Graphitabfälle ist so hoch, dass über 70% des Gesamteinlagerungsinventars des Endlagers Konrad, welches für schwache und mittelradioaktive Abfälle vorgesehen ist, ausgeschöpft werden [74].

C.4.1 Wiederaufbereitung der graphitischen Abfälle

Im Zusammenhang mit der Endlagerung spielt die Volumenreduktion der vorhandenen Abfälle eine wichtige Rolle. Die Verbrennung bietet eine Möglichkeit die Isotope, wie ^{14}C , ^3H aus der Graphitmatrix abzutrennen. Die kleinen Mengen an Verbrennungsrückstand (Asche) können dann zur Endlagerung verbracht werden. Die Verbrennung als Verdünnung ist aber gesetzlich verboten, da das ^{14}C zusammen mit ^{12}C der Graphitmatrix als CO_2 in die Atmosphäre emittiert würde.

Eine andere Form der Graphitaufbereitung basiert auf den physikalischen und chemischen Prozessen. Während dieser Prozesse werden unter Sauerstoffausschluss (Pyrolyse) bzw. unter milden oxidierenden Bedingungen die Graphitmaterialien thermisch behandelt. In der Abbildung C.8 ist das Verfahren graphisch dargestellt.

Das Ziel des Verfahrens ist, den Hauptteil des Graphits soweit zu dekontaminieren, dass er nicht in einem radioaktiven Endlager entsorgt werden muss und eventuell für neue kerntechnische Anwendungen eingesetzt werden kann. Eine andere Möglichkeit wäre den dekontaminierten Graphit auf konventionellen Deponien preisgünstig zu lagern. Nach der Separierung von ^{14}C muss für das abgetrennte ^{14}C untersucht werden, ob es in einer speziellen Matrix langfristig stabil eingelagert werden kann. Das ^{14}C könnte z.B. in Form von Kalziumkarbonat verfestigt



und als Füllmaterial für andere radioaktive Abfälle eingesetzt werden.

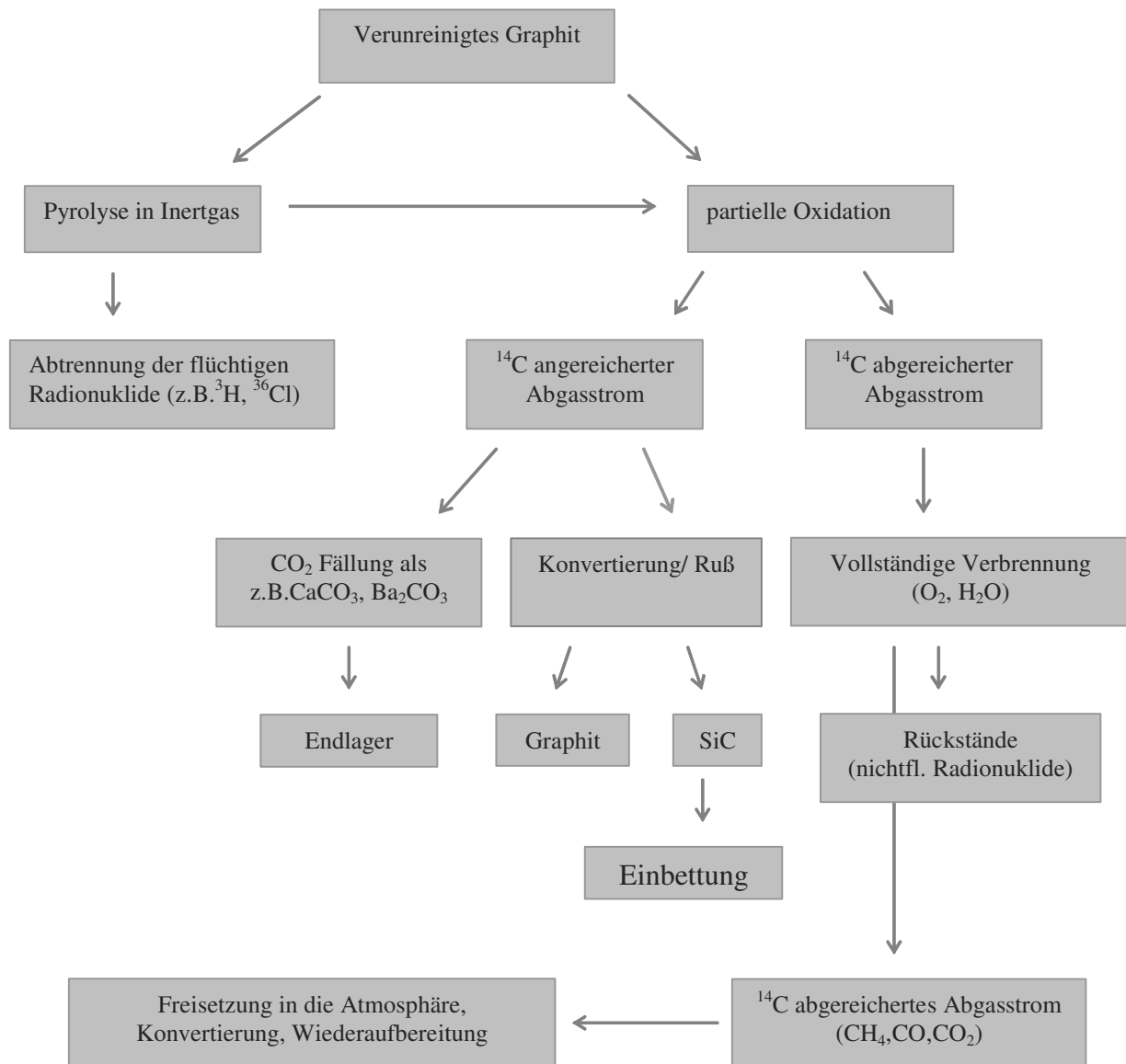


Abbildung C.8: Schematische Darstellung einer möglichen Graphitbehandlung

D Experimenteller Teil

D.1 Geräte und Reagenzien

Es standen folgende Geräte zur Verfügung:

Geräte	Bezugsquelle/ Bezeichnung
Analysenwaage	Sartorius, AC 211S-00MS
Trockenschrank	Heraeus, T 6420
Ultraschallreinigungsbad,	Bandelin, Sonex Super RK103H
BET-Messgerät Quantasorb jr. und BET-Messgerät, Autosorb-1	Quantachrome
Rasterelektronenmikroskop	Jeol JSM 840 gekoppelt mit EDX unit Tractor Northerm 5502
Röntgenpulverdiffraktometer	Bruker X-Ray D8 Advanced, Rad.: CuK α 1; $\lambda = 1,5405$
LSC-Messgerät	Camberra-Packard, TriCarb 2200 CA
γ -Spektrometer	HPGe-Detektor (Reinstgermaniumdetektor) EG & G Ortec
α -Spektrometer	Camberra-Packard, Berthold LB770, 10 Channel Low Level Counter
Optische Mikroskop	Carl Zeiss Imaging Solutions GmbH, Axioskop 2, AMT mot
Dosimeter mit Teletector	FAG 40F2, Kugelfischer
Prüfsieb, DIN 4188	
Automatische Pipetten, Research pro	Eppendorf
Autoradiographie	Ray Test, BAS-5000
Differenzial-Thermoanalyse (DTA/TG)	Netsch, STA 449

Für die Untersuchungen verwendete Gase:

- 1 Verbrennung:
 - a) UltraPure Sauerstoff von Air Products:
 $\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$, $\text{CO} + \text{CO}_2 < 0.5 \text{ ppm}$, $\text{THC (als CH}_4\text{)} < 0.5 \text{ ppm}$, $\text{H}_2 < 0.5 \text{ ppm}$,
 $\text{N}_2 < 5 \text{ ppm}$
- 2 Thermische Behandlung
 - a) Prüfgas, Klasse 1 von Linde Gas AG mit folgender Zusammensetzung:

CO ~ 4 Vol % (40000 ppm), CO₂ ~ 4 Vol %, CH₄ ~ 1.5 Vol %, H₂ ~ 4 Vol %, O₂ ~ 4500 ppm, Rest gas N₂.

- b) PR UltraPure Sauerstoff X 10S von Air Products:
H₂O < 1 ppm, CO+CO₂ < 0.5 ppm, HC (als CH₄) < 0.5 ppm, H₂ < 0.5 ppm, N₂ < 5ppm
- c) Stickstoff 5.0, UN 1066 N₂, verdichtet, 2.2 von Praxair
- d) Zweigemisch: 2 % O₂ in N₂ von Linde Gas AG

Für die Untersuchungen verwendete Chemikalien:

- a) Natriumhydroxid Plättchen zur Analyse von KMF Laborchemie Handels GmbH, M_{NaO} = 40.0 g/ mol
- b) Salpetersäure min 65 % zur Analyse, Reag. ISO. Reag. Ph. Eur. von KMF Laborchemie Handels GmbH, M_{HNO₃} = 63.01 g/mol
- c) Salzsäure min 32 % von KMF Laborchemie Handels GmbH, M_{HCl} = 36.46 g/ mol
- d) LSC – Cocktail HIONIC FLUOR von Perkin Elmer Life
- e) Radionuklid: Tritium (³H); Halbwertszeit: 12.35 ± 0.01 a; Katalognummer: 7003
Referenzdatum: 15.08.2002, 12:00; Radioaktivität: 97.78 µCi, 3.618 MBq
Physikalische Daten: Lösungsmasse: 4.98608 g in 5 ml versiegelten Ampulle,
chemische Form: T₂O in H₂O, Dichte: 0.9982 g/ml bei 20°C.
Radionuklidkonzentration: 19.61 µCi/g, 0.7256 MBq/g, von An Eckert & Ziegler Company, Isotope Products Laboratories
- f) Radionuklid: ¹⁴C Standardlösung, Halbwertszeit: 5730 ± 40 a, Referenzdatum: 01.09.2006, Radioaktivität: 3,68 ± 0,09 MBq; Daten: 10 ml Lösung, chemische Form: C₆H₅CO₂Na in Toluol trägerfrei, von An Eckert & Ziegler Company, Isotope Products Laboratories
- g) Sr-Resin™, Fa. Eichrom
- h) Aceton
- i) 2-Komponenten Epoxydharzkleber

D.2 Proben

Für die Blindversuche wurden unbestrahlte A3-3 Graphitkugeln ohne Kernbrennstoff eingesetzt.

Bei den aktiven Versuchen wurden Graphitproben aus dem AVR-Reaktor (Kugelabplatzungen und Reflektormaterial) und aus der thermischen Säule des FRJ-I verwendet.

D.2.1 Unbestrahlter Graphit

Für die Vorversuche wurden vom FZJ unbestrahlte A3-3-Graphitkugeln (Abbildung D.1), zur Verfügung gestellt. Die unbestrahlten A3-3-Proben wurden auf einer Drehbank zerspant und das Korn anschließend durch Prüfsiebe nach DIN 4188 in unterschiedliche Fraktionsgrößen getrennt.

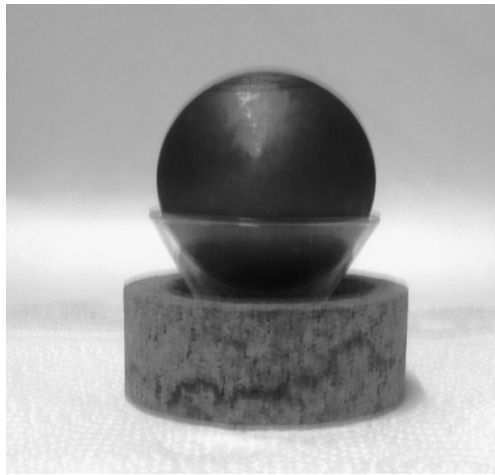


Abbildung D.1: A3-3 Dummy Graphitkugel

D.2.2 Graphit aus dem AVR-Reaktor

Die Proben aus der AVR-Kanne 354 mit der Bezeichnung AVR-Gruppe 93 wurden von BD-Z (Betriebsdirektion-Zellen) zur Verfügung gestellt. Die Abbildungen D.2 und D.3 geben einen Überblick über die Beschaffenheit der Bruchstücke. Die Proben sind reine Graphitproben aus Reaktoreinbauten und Kugelabplatzungen, die keinen Brennstoff enthalten [38][39].

Die Reaktoreinbauten, bzw. Reflektorstücke (R) und Kugelabplatzungen (K) mit einem Nettogewicht von 54,12 g bzw. 51,76 g befanden sich jeweils in kleinen Aluminiumdosen. Diese wiederum waren zur Begrenzung der äußeren Kontamination in größere Alu-Dosen und in einem Bleicontainer verpackt. Die Dosisleistung wurde mit einem Teletector (FAG 40F2, Kugelfischer) an der Außenfläche der äußeren Dose bestimmt. Die Kontaktdosisleistung beträgt 360 $\mu\text{S}/\text{h}$ für die Reaktoreinbauten/ Bodenreflektor, und 180 $\mu\text{Sv}/\text{h}$ für die Kugelabplatzungen.

Zusätzlich wurden pulverförmige Proben, die aus dem Seitenreflektor herausgebohrt wurden zur Verfügung gestellt.



Abbildung D.2: Reflektorstücke des AVR-Reaktors

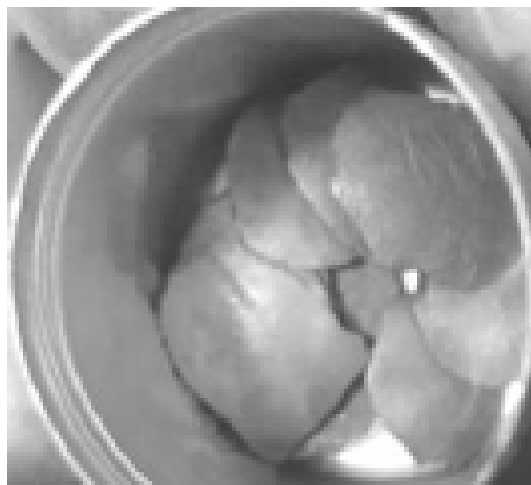


Abbildung D.3: Abplatzungen der AVR- Kugelförmigen Brennelemente

Die Alubehälter wurden unter dem Abzug, in einem mit Argon gefüllten Kunststoff sack (Inflamable Glove Chamber, Modell X-17-17, I²R; Instruments for Research & Industry; Pennsylvania) überführt. In dieser Umhüllung wurden Graphitstücke von jeweils ca. 3 g mit dem Hammer zerkleinert, in Packardgläser überführt und für weitere Untersuchungen bereitgestellt. In den Tabellen D1-D2 sind die wesentlichen Daten der Graphitproben zusammengestellt.

Tabelle D-1: Reflektorproben aus dem AVR-Reaktor

Probennummer	Masse [g]	Kontaktdosisleistung [μS/h]
R-P1	0,313	6,75
R-P3	0,318	6,89
R-P4	0,321	6,63
R-P5	0,342	6,65
R-P6	0,283	6,40
R-P7	0,275	5,85
R-P8	0,226	4,28
R-P9	0,325	6,57
R-P10	0,342	6,68
R-P11	0,326	6,52

Tabelle D-2: Kugelhüllmaterial der Brennelemente aus dem AVR-Reaktor

Probennummer	Masse [g]	Kontaktdosisleistung [μS/h]
K-P1	0,241	0,85
K-P2	0,348	1,55
K-P3	0,310	0,98
K-P4	0,367	1,23
K-P5	0,299	1,45
K-P6	0,378	1,65
K-P7	0,638	2,30
K-P8	0,306	0,95
K-P9	0,456	2,20

D.2.3 Graphit aus der thermischen Säule des Merlinreaktors

Die Dekontaminationsabteilung der FZ Jülich GmbH hat einen Graphitblock aus der thermischen Säule des Forschungsreaktors Merlin für die Untersuchungen bereitgestellt. Der Block (siehe Abb. D.4) mit Abmessungen von 203 x 203 x 355 mm ist als TYP A bezeichnet.

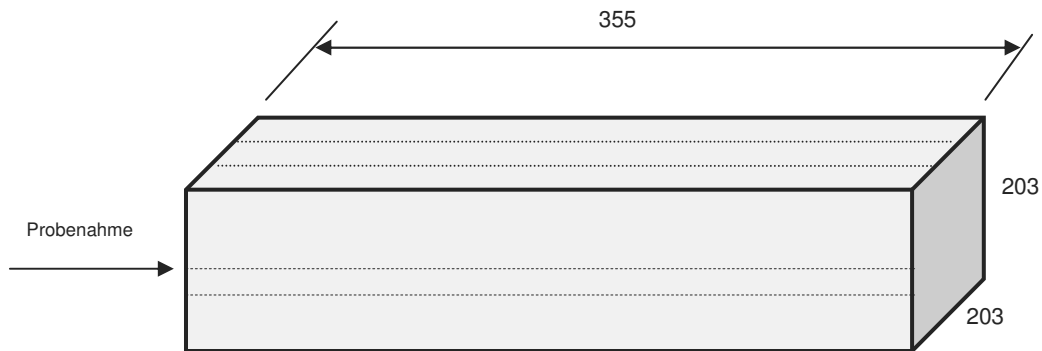


Abbildung D.4: oben: Schematische Darstellung des Merlinblock; unten: Aufnahmen vor und nach der Zerlegung (Blöcke in Folien)

Der Graphitblock wurde in einem Kunststoffsack (Inflamable Glove Chamber, Modell X-17-17, I²R; Instruments for Research & Industry; Pennsylvania) mit Hilfe einer Gärungssäge in mehrere 5 cm dicke Platten zerlegt, (siehe Abb. D.4). Die Schnittflächen zeigen eine gleichmäßige Oberfläche. Anschließend wurden die Graphitblöcke zur Beprobung in einen Handschuhkasten überführt, da es während der Probeentnahme zu einer starken Staubentwicklung kommt. Diese Proben wurden an zwei Positionen, entlang des Graphitblocks herausgebohrt. Es wurden auch Graphitstifte mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Länge von 48 mm mit speziell dafür angefertigtem Hohlbohrer aus dem Graphitblock gewonnen. Die pulverförmigen Graphitproben und die Graphitstifte sind in der Abb. D.5 dargestellt. In der Tabelle D-3 sind die Massen und die Dosisleistung einzelner

Proben aufgelistet. Diese Proben wurden für die Versuche zur thermischen Behandlung verwendet.

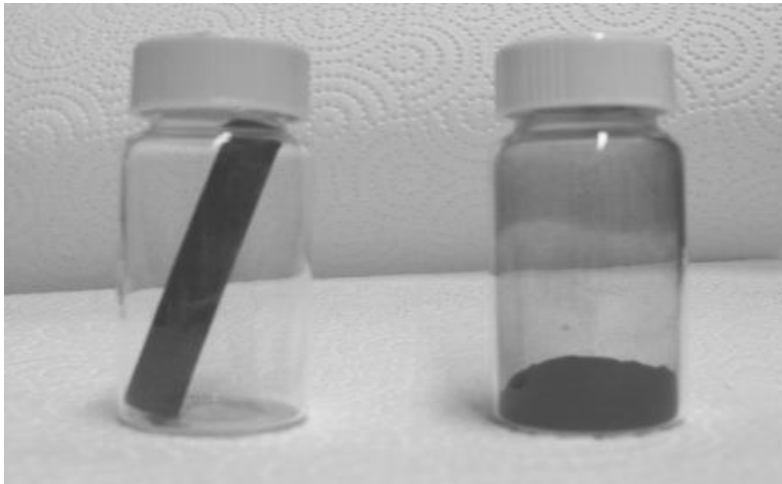


Abbildung D.5: Graphitstift und pulverförmige Probe aus dem Merlinblock

Tabelle D-3: Proben aus der thermischen Säule des Merlinreaktors

Probennummer	Masse [g]	Kontaktdosisleistung [$\mu\text{S/h}$]
M-P1	0,789	0,26
M-P2	0,775	0,26
M-P3	0,759	0,23
M-P4	0,670	0,19
M-P5	0,566	0,13
M-P6	0,526	0,12
M-Stift 1	3,925	0,36
M-Stift 2	3,909	0,39
M-Stift 3	3,868	0,35

D.3 Charakterisierungsverfahren der Graphitmaterialien

D.3.1 Spezifische Oberfläche

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte mittels BET-Messung in N_2 , einer Methode die von Brunauer-Emmett-Teller entwickelt wurde. Die beruht auf der Gassorption bzw. Physisorption eines inerten Gases als Monolayer auf einer Feststoffoberfläche. Bei der Physisorption werden die Moleküle oder Ionen aus der angrenzenden Gas- oder Flüssigkeitsphase auf der Oberfläche eines Feststoffes (Adsorbens) durch van-der-Waals-

Kräfte angelagert. Die Anzahl der adsorbierten Moleküle hängt von Geometrie der Oberfläche ab und nicht von seiner chemischen Zusammensetzung [52].

Die spezifische Oberfläche (BET) wurde nach DIN 66131 [52] berechnet:

$$S_m = \frac{S}{m} \quad [\text{m}^2/\text{g}]$$

$$S = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad [\text{m}^2]$$

S_m : Massenbezogene spezifische Oberfläche

S : Oberfläche des Feststoffes

A_{cs} : Flächenbedarf adsorbierten Stickstoffmoleküls $16,2 \cdot 10^{-20} [\text{m}^2] = 16,2 \text{ \AA}^2$

W_m : Monoschicht Kapazität

N : Avogadrozahl $6,023 \cdot 10^{23} / \text{Mol}$

M : Molekulargewichts des Adsorptivs

m : Masse der Probe [g]

Die Gleichung beschreibt die Isothermen bei relativem Druck zwischen 0.05-0.35 für Stickstoff bei 77 K.

D.3.2 Röntgenbeugungsanalyse, XRD

Die Röntgenbeugungsanalyse ist eine zerstörungsfreie Methode zur Strukturanalyse von Kristallen. Die Probe wird mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt und der am Kristallgitter gestreute Strahl wird registriert. Die Röntgenbeugungsanalyse benutzt also die Eigenschaft der Kristallgitter, monochromatisches Röntgenlicht zu beugen. Dabei treten Interferenzen der an den aufeinander folgenden Ebenen gestreuten Wellen auf, die durch die Bragg'sche Gleichung beschrieben werden:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

λ : Wellenlänge d : Netzebenenabstand, α : der halbe Beugungswinkel [62].

D.3.3 Differenzthermoanalyse (DTA/TG)

Thermische Analyse (TA) bezeichnet eine Gruppe von Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz bzw. eines Substanzgemisches als Funktion der

Temperatur/Zeit gemessen werden, während die Substanz mit einem geregelten Temperaturprogramm aufgeheizt wird.

Die DTA/TG beruht auf der Registrierung von Wärmetönungen (exotherme und endotherme Reaktionen), die durch chemische Reaktionen des Feststoffs, durch Modifikationsänderungen sowie Kristallisation oder Aufschmelzen von Phasen verursacht werden können. Dazu werden die zu untersuchende Substanz und eine thermisch inerte Vergleichsprobe gleichmäßig aufgeheizt. Finden in der Substanz bei linearer Temperaturerhöhung Reaktionen statt, die Wärme erzeugen (exotherm) oder Wärme verbrauchen (endotherm), so werden die Abweichungen von der geradlinigen Aufheizkurve als Peakflächen nach oben bzw. unten registriert [58].

D.3.4 Autoradiographie

Autoradiographie ist ein radiologisches Verfahren zum Nachweis der örtlichen Aktivitätsverteilung. Wird eine photographische Platte im engen Kontakt mit einer Probe gebracht die Radionuklide enthält, so entsteht nach der Entwicklung ein Schwärzungsbild, das die Häufigkeit und die Verteilung der radioaktiven Atome widerspiegelt [58].

Die Expositionszeit richtet sich nach Abmessungen des Präparates und nach Art und Aktivität der Radionuklide.

Die Graphitstücke wurden auf die sog. Imaging Plates 2025 aufgelegt und 90 Minuten exponiert. Zum Auslesen der Platten wurde ein Bild-Analyse-System, BAS-5000, der Fa. Ray Test eingesetzt. Die Auswertung erfolgte mit dem AIDA 3.52 Programm.

D.4 Messverfahren zur Bestimmung der Aktivität

D.4.1 Alpha-Spektrometrie

Bei der Umwandlung der Aktiniden durch radioaktiven Zerfall, wird ein α -Teilchen und ein He-Kern abgegeben. Alphateilchen geben ihre Energie durch Ionisierung der durchstrahlten Materie ab. Alphateilchen haben in Luft nur eine Reichweite von wenigen Zentimetern. Die Messung erfolgt daher im Vakuum.

Bei der α -Spektrometrie wird die Probe auf einem Edelstahlprobenteller in einer Gitterionisationskammer platziert. Treffen ionisierende Teilchen auf den Detektor, werden Ladungsimpulse erzeugt. Die Höhe der entstehenden Ladungsimpulse ist proportional der Energie der α -Teilchen. Die Impulse werden über einen Vorverstärker und einen Hauptverstärker dem Vielkanalanalysator zugeführt. Der Analysator ordnet jedem Impuls entsprechend seiner Impulshöhe einen Kanal zu, so dass eine Proportionalität zwischen der Energie der α -Teilchen und der Kanalzahl besteht. Die α -Strahlung besitzt ein Linienspektrum [34].

D.4.2 Liquid Scintillation Counting (LSC)

Die Aktivität der Isotope ^{14}C , ^3H (β^- -Zerfall) wird mit der Flüssigszintillationsmeßtechnik (LSC) quantitativ bestimmt.

Die Probe wird mit einem sogenannten Szintillationscocktail versetzt. Dieser enthält unter anderem ein organisches Lösungsmittel und einen Szintillator [34]. Die abgegebene Energie z.B. aus dem β -Strahler wird vom Szintillator aufgenommen, wobei der in einen angeregten Energiezustand übergeht. Fällt der Szintillator in seinen Grundzustand zurück, gibt er dabei die Energie in Form von Photonen ab. Diese werden von einer Photokathode registriert, wobei Elektronen herausgeschlagen werden [34]. Durch einen Photomultiplier wird die Zahl der Elektronen vermehrt, die schließlich auf einen Detektor treffen. Die β -Strahler zeigen ein kontinuierliches Energieflächenspektrum mit häufigster Energie und können über die maximale Endenergie charakterisiert werden.

Die gemessenen Impulse sind als Impulshöhenspektrum dargestellt. Die logarithmische Darstellung lässt die hochenergetische Abbruchkante der Spektren als charakteristisches Merkmal der β -Spektren gut erkennen, sowie die nuklidspezifische Form der Spektren [41].

Beim Betazerfall auftretenden Elektronen oder Positronen besitzen alle unterschiedlichen Energien. Die kontinuierliche Energieverteilung rührt daher, dass beim Betazerfall außer dem Elektron ein Antineutrino, bzw. außer dem Positron ein Neutrino entsteht. Die freiwerdende Zerfallsenergie verteilt sich darauf nach Zufall. Wird hierdurch nicht alle Energie verbraucht gibt es noch Gammaquanten.

Die Zählausbeute liegt für β -Strahler $> 300 \text{ keV}$ bei 100 % und nimmt mit sinkender Maximalenergie ab.

D.4.3 Gamma-Spektrometrie

Die meisten radioaktiven Nuklide strahlen beim Zerfall Gammaquanten mit charakteristischen Energien aus. Anhand dieser Energie lassen sich die radioaktiven Nuklide identifizieren und aufgrund der Peakfläche quantifizieren. Mit der γ -Spektrometrie (Analyse der Gamma-Quanten) kann man in einer Probe bestimmen, welche γ -radioaktiven Substanzen enthalten sind. Die Messproben können in der Regel ohne aufwendige Probenaufbereitung gemessen werden.

Die γ -Strahlung trifft auf einen mit Stickstoff gekühlten HPGe-Detektor (Reinst-Germanium-Detektor), an dem eine elektrische Spannung angelegt ist. Die γ -Quanten erzeugen dort freie Ladungsträger, deren Anzahl proportional zur Energie der emittierten Photonen ist. Die Zählrate ($P_\gamma = A \cdot I_\gamma \cdot E_\gamma \cdot t_m$) ist proportional zu der Aktivität, der Intensität, der nachweisbaren Effizienz des Nuklids und der Messzeit.

Die entstehenden Signale werden über einen Verstärker zu einem Vielkanalanalysator geleitet. Dieser ordnet die verschiedenen Signale unterschiedlichen Kanälen zu. Dabei entsteht eine charakteristische Impulshöhenverteilung, das γ -Spektrum. Die γ -Strahler zeigen ein nuklidspezifisches Linienspektrum, das über Linienintensitäten quantitativ ausgewertet wird.

Zur Abschirmung der natürlich vorhandenen Umgebungsstrahlung wird der Detektor mit Blei abgeschirmt. Dadurch sind Messungen von wenigen Bequerel möglich [58].

D.5 Verfahren

D.5.1 Verbrennung in reinem Sauerstoff

Die Verbrennung des radioaktiven Graphits stellt eine geeignete Methode für seine radiochemische Analytik dar, bzw. ist eine effektive Methode zur Abtrennung der β -Strahler ^{14}C und ^3H von anderen weniger flüchtigen oder nicht gasförmigen Nukliden.

Der Hauptbestandteil der Apparatur, die in Abbildung D.6 abgebildet ist, ist das vertikal im Ofen angeordnete Verbrennungsrohr, das aus Quarzglas gefertigt ist. Im Verbrennungsrohr steht ein Reaktionsgefäß. In den Kopf des Verbrennungsrohrs ist eine Pipette eingelassen, durch die das Reaktionsgas eingeleitet wird.

Der konstante (6 L/h) Sauerstofffluss wurde mit einem Massendurchflussregler geregelt. Mittels des Rotameters, das am Ende der Verbrennungsstrecke eingebaut wurde, konnte der Beginn und das Ende der Verbrennungsvorgang erkannt werden. Wenn die Verbrennung

beginnt, wird CO_2 gebildet, welches in den beiden letzten Waschflaschen adsorbiert wird. Dadurch sinkt die ausströmende Gasmenge, was am Rotameter abgelesen werden kann. Am Ende der Verbrennung wird kein CO_2 mehr gebildet und die ausströmende Gasmenge erreicht wieder ihren Ursprungswert [40][53].

Für die Verbrennung wird ca. 1 g Graphitpulver mittels eines Langelstrichters in das Reaktionsgefäß eingebracht. Die Verbrennung erfolgt bei einer Temperatur von $800\text{ }^\circ\text{C}$. Die bei der Verbrennung entstehenden Gase werden über die Glasbrücke durch drei Waschflaschen geleitet.

In der ersten Waschflasche, die mit 250 ml 0.1 M HNO_3 (Salpetersäure) gefüllt wurde, wurde Tritium als HTO aufgefangen. Die zweite und dritte Waschflasche enthalten jeweils 250 ml 4 M NaOH (Natriumhydroxid). Hier wurde das bei der Verbrennung gebildete CO_2 als Na_2CO_3 gebunden.

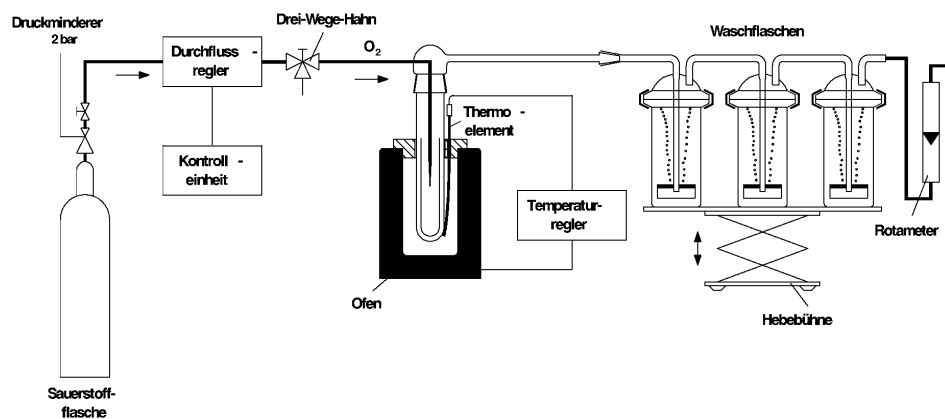


Abbildung D.6: Einrichtung für Graphitverbrennung

D.5.1.1 Überprüfung der Verbrennungsanlage

Verbrennung des unbestrahlten Graphits mit Zusatz von ^{14}C und ^3H -Standard

Um die Reproduzierbarkeit bzw. die Wiederfindungsraten der Messergebnisse zu überprüfen wurden nachfolgende Untersuchungen durchgeführt: 1 g inaktives Graphitpulver mit ^3H - und ^{14}C -Standardlösungen wie folgend dotiert:

- a) 500 μl ^3H - Standard (chem. Form: T_2O in H_2O)
- b) 500 μl ^{14}C -Standard (chem. Form $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$ in Toluol trägerfrei)

Die dotierten Graphitpulver werden in reiner Sauerstoffatmosphäre (wie in Kapitel D.5.1 beschrieben) bei einer Temperatur von 800 °C verbrannt.

Bestimmung der Wiederfindungsraten für ^3H

Die ^3H Aktivitäten wurden mittels LSC-Analytik bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle D-4 zusammengetragen. Zum Ausbeutevergleich wurde eine reine ^3H -Standardprobe mitgemessen.

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse quantitativ zu bestimmen wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt. Dabei wurde der Tritiumstandard als HTO aus der Graphitverbrennung zwischen 84% und 99% in den Waschlösungen wieder gefunden.

Tabelle D-4: Bestimmung der Wiederfindungsraten für ^3H aus der Verbrennung von ca. 1 g Graphitpulver mit 500 μl Standard

Datum	^3H - Standard	1 WF HNO_3	2 WF NaOH	3 WF NaOH	Brücke HNO_3	Wiederfindungsrate
	[Bq]	[Bq]	[Bq]	[Bq]	[Bq]	[%]
02.07.07	1109,34	953,78	-	-	145,00	99
09.07.07	1099,58	736,23	-	-	190,00	84
11.07.07	1076,72	846,85	-	-	90,00	87

Bestimmung der Wiederfindungsraten für ^{14}C

Zur Ausbeutebestimmung wurde eine reine ^{14}C -Standardprobe mitgemessen. Die Aktivitätsangaben sind in der Tabelle D-5 zusammengetragen.

Die ermittelten Aktivitäten wurden jeweils mit simultan gemessenem Standard verglichen. Hierbei wurden zufriedenstellende Wiederfindungsraten von über 90% ermittelt.

Tabelle D-5: Bestimmung der Wiederfindungsraten für ^{14}C aus der Verbrennung von ca. 1 g Graphitpulver mit 500 μl Standard

Datum	^{14}C - Standard [Bq]	1 WF HNO ₃ [Bq]	2 WF NaOH [Bq]	3 WF NaOH [Bq]	Brücke HNO ₃ [Bq]	Wiederfindungsrate [%]
13.07.07	1488,24	-	1382,11	53,58	-	96
23.07.07	1493,15	-	1332,22	48,04	-	92
25.07.07	1490,10	-	1345,52	46,12	-	93

D.5.2 Thermische Behandlung in inerter Atmosphäre

Bei der Pyrolyse kommt es unter Sauerstoffausschluss zur thermischen Spaltung chemischer Verbindungen, wobei durch hohe Temperaturen ein Bindungsbruch innerhalb von großen Molekülen erzwungen wird.

Versuchsbeschreibung:

Die Abbildungen D.7 und D.8 stellen den für die Arbeiten verwendeten Versuchsaufbau zur thermischen Behandlung von Graphit dar.

Die Behandlung wurde in zwei gekoppelten Handschuhboxen durchgeführt, sodass keine Aktivität in die Atmosphäre gelangen kann. Der Graphit wurde in einem Probenträgerschiffchen aus Al_2O_3 abgewogen. Nachdem die gewünschte Reaktionstemperatur (900 °C oder 1280 °C) erreicht war, wurde der Probenträger in die Heizzone des Ofens (CS-5500) eingeführt. Die thermische Behandlung erfolgte unter reinen Inertgasbedingungen (Stickstoff), mit Sauerstoff dotiertem Stickstoff und in einer Wasserdampf- N_2 -Atmosphäre. Der Gasdurchfluss betrug 15 L/h. In Falle der Wasserdampf-oxidation wurde das Trägergas Stickstoff mittels eines Wasserdampferzeugers mit Wasserdampf befeuchtet. Die im Abgasstrom enthaltenen flüchtigen Radionuklide wurden in Waschflaschen eingefangen. In

der ersten Waschflasche, die mit 50 mL 0.1 mol/L Salpetersäure (HNO_3) aufgefüllt war wurde ein Kühler zum Entfeuchten des Gasstromes integriert. Hier wurde Tritium in Form von HTO absorbiert. Das Abgas wurde durch Edelstahlrohre (V2A) in einen Gasanalysator geleitet. Zuvor strömt es durch einen Peltier-Kühler. Dieser wurde zur Absenkung des Taupunktes feuchter Messgase eingesetzt. Der Peltier-Kühler wird auf einer konstant niedrigen Temperatur von 5 °C gehalten dadurch wird eine zuverlässige Gasaufbereitung für die nachgeschaltete Analysengeräte gewährleistet.

Der entfeuchtete Gasstrom wird in das Gasanalytiksystem (MLT 2 und MLT 3) geleitet. In Onlineanalysator MLT 2 wurden die Konzentrationen von CO , CO_2 , H_2 , CH_4 in %-Bereich und O_2 in ppm-Bereich in Gasfluss bestimmt. Hier beruht die Ermittlung der Konzentration der entstehenden Abgase, wie CO , CO_2 , CH_4 auf dem Prinzip der IR-Spektroskopie.

Das analysierte Gas wurde in das System, auf einem auf 600 °C beheizten CuO -Katalysator zurückgeleitet. In dem Katalysator wurden HT und CO zu HTO bzw. CO_2 oxidiert.

Der oxidierte Wasserstoff wurde in der zweiten und dritten Waschflasche, die mit 50 mL 0,1 mol/L HNO_3 aufgefüllt wurden eingefangen. Das CO_2 wurde durch die vierte und fünfte Waschflasche geleitet. Die beiden Waschflaschen wurden mit 50 mL 4 M NaOH -Lösung aufgefüllt. Die dritte und fünfte Waschflasche dienten zur Kontrolle, ob das Tritium bzw. ^{14}C in den vorigen Waschflaschen vollständig absorbiert wurden.

Nach dem die Behandlung abgeschlossen wurde, wurde die Temperatur des Ofens auf Raumtemperatur gebracht. Die N_2 Durchflussrate blieb unverändert.

Die NaOH - und HNO_3 -Lösungen wurden gegen frische ausgewechselt. Nach Beendigung der thermischen Behandlung wurde der Ofen auf 900 °C aufgeheizt. Das N_2 wurde durch O_2 ersetzt (15 L/h) und somit eine vollständige Verbrennung durchgeführt. So konnten die Restaktivität in der Graphitprobe und die Gesamtmasse bestimmt werden.

Bevor die Verbrennung durchgeführt wurde, wurde der Online Gasanalysator erneut kalibriert.

Bei der IR-Spektroskopie wird die im Messgas verursachte Absorption von der Infrarotstrahlung erfasst. Die Wellenlänge der Absorptionsbanden charakterisiert dabei die Gasart, während die Stärke der Absorption ein Maß für die Konzentration der Messkomponente ist [73]. Anhand des entstehenden Kohlenmonoxids und Kohlendioxid kann der Massenverlust des Graphits bestimmt werden.

Zur Messung von H_2 wird die Messmethode mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor [WDL (thermal conductivity, TC)] eingesetzt. Der elektrische Widerstand ist abhängig von den

Wärmeverlusten, die sich durch den Wärmetransport durch das umgebende Gas zu der kälteren Wand des Sensorgehäuses ergeben. Die Temperatursensoren erzeugen ein elektrisches Signal, welches proportional der Messgaskonzentration ist [73].

Für die Sauerstoffbestimmung wurden zwei verschiedene Messprinzipien verwendet. Die elektrochemische Messung (EO_2) für O_2 -Spuren arbeitet nach dem Prinzip galvanischer Zellen. Hier wird die chemische Energie in elektrische umgewandelt. Der Strom ist proportional der O_2 -Konzentration in dem zu messenden Gasgemisch [73].

Der Onlineanalysator MLT 3 nutzt die paramagnetischen Eigenschaften des Sauerstoffmoleküls zur Konzentrationsbestimmung [73].

Während des Prozesses der thermischen Behandlung wurden aus den Waschflaschen in regelmäßigen Abständen jeweils 3 mL Proben zwecks Aktivitätsbestimmung (LSC) von Tritium und ^{14}C entnommen.

In Falle der vollständigen Verbrennung wurden die Aliquote erst nach Beendigung der Verbrennung entnommen.

Nach der gesamten Behandlung (Pyrolyse und Verbrennung) wurde das Keramikschiffchen in 200 mL 6 M Salpetersäure eine Stunde ausgekocht und für 24 Stunden belassen. Anschließend wurde die Lösung unter einem Oberflächenverdampfer eingedampft und mit 10 mL 0,1 M HNO_3 aufgenommen. Das Keramikschiffchen und die Rückstandslösung wurden mittels γ -Spektrometrie analysiert.

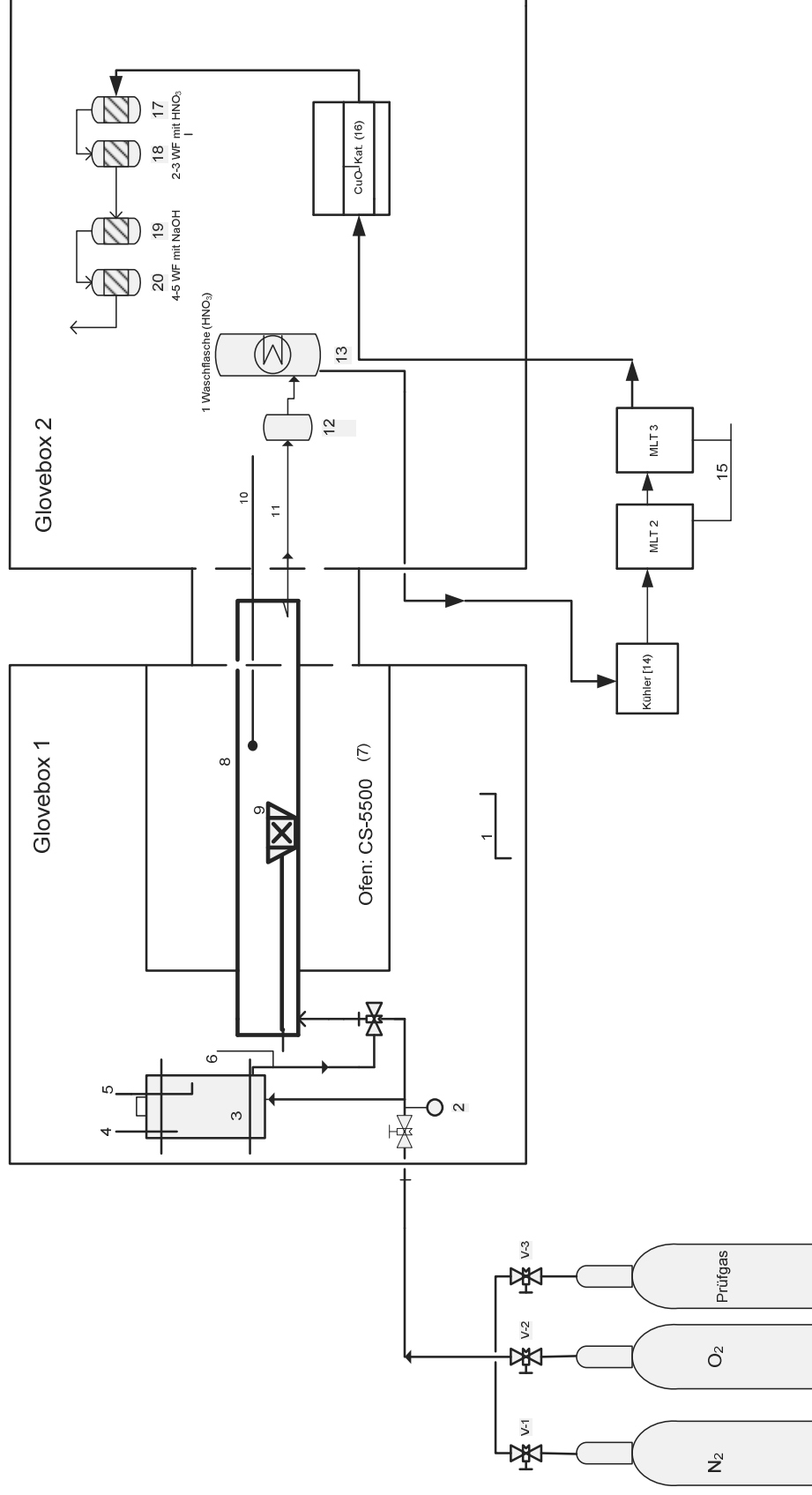


Abbildung D.7: Schematische Darstellung der Apparatur zur thermischen Behandlung



Abbildung D.8: Aufnahme der Apparatur zur thermischen Behandlung

Aufbau der Apparatur

Für den Aufbau wurden folgende Geräte und Chemikalien verwendet:

Glovebox 1:

- 1 Waage, Fa. Mettler PJ 300
- 2 Manometer
- 3 Wasserdampferzeuger mit Heizplatte (IKA Werke, RCT basic: 250 °C)
- 4 Thermometer mit digitaler Anzeige (IKA Labortechnik, ETS-D4 FUZZY: -10 °C ÷ +400 °C)
- 5 Feuchtigkeitsmessgerät mit digitaler Anzeige: HygroPalm 1, Fa. Rotronic
- 6 Wasserdampfleitung mit Heizband mit NiCr-Ni und Heraeus Regler: 0 °C – 1200 °C
- 7 Crusilite Ofen CS-5500, Fa. Ströhlein Instruments mit eingebauter Heizung
- 8 Verbrennungsrohr aus Korund (Al_2O_3)
- 9 Keramikschiffchen mit Führungsstab(Al_2O_3)

Glovebox 2:

- 10 Hochtemperaturmessung in der Mitte des Reaktionsrohrs (1800°C, PtRh-Pt Typ B) mit Regler THERM 3280-2
- 11 Abgasrohr aus V2A mit Heizband zur Kondensationsverhinderung. Thermoelement Pt100 mit Regler Isopad, Typ TP 7020: 0 °C ÷ 200 °C
- 12 Kondenswasserabscheider mit Heizband, NiCr-Ni mit Regler Horst HT 30: 0 °C ÷ 800°C
- 13 Erste Waschflasche mit HNO_3 mit integrierten Kühler zum Entfeuchten des Gasstromes
- 14 Peltier-Kühler zur Absenkung des Taupunktes, Fa. Bühler Technologies,
- 15 Online - Gasanalysator: MLT 2 und MLT 3, Fa. Emerson Process Management mit
- 16 Nachoxidationsofen (CuO -Katalysator, bei 550 °C), Fa. Ströhlein Instruments mit integrierter Heizung
- 17/18 Zweite und dritte Waschflasche mit HNO_3 -Lösung zur ^3H Absorption
- 19/20 Vierte und fünfte Waschflasche mit NaOH -Lösung zur ^{14}C Absorption

D.5.2.1 Kalibrierung des Gasanalysators

Es ist unvermeidlich, dass sich die Eigenschaften optischer und elektronischer Bauteile im Laufe der Betriebszeit verändern. Diese kleinen Veränderungen bewirken, dass sich das Messergebnis bei gleichen äußeren Bedingungen verändert. Diese Veränderungen des Messverhaltens nennt man Drift. Außerdem können Umgebungstemperatur-, Luftdruck- und Messgasflussänderungen das Messergebnis beeinflussen. Um die Abweichungen zu kompensieren, muss der MLT 2-Gasanalysator regelmäßig kalibriert werden.

Da das Messsystem linear arbeitet, reichen für die Kalibrierung zwei Kalibrierpunkte aus:

Nullgas / Kalibriergas 1

Das Nullgas dient zur Kalibrierung des Nullpunkts. Die zu bestimmende Gaskomponente darf nicht im Nullgas enthalten sein. Besonders geeignet ist Stickstoff (N_2). In der Abbildung D.9 ist eine beispielhafte Kalibrierung des Nullpunkts abgebildet. Die Nullgaskalibrierung wurde vor jeder Messung vorgenommen.

Messstelle	Kommentar	Ereignis	Beginn	Ende
24	Kalibrierergebnis:	Außerhalb Toleranz		
25	Letzte Abweichung:	9.96489 ppm		
26	1.0 CO	Nullgasabgleich	06.08.2008, 07:41:03	06.08.2008, 07:41:43
27	Kalibrierbereich:	Alle		
28	Kalibrier-Sollwert:	0 ppm		
29	Kalibrierergebnis:	Erfolgreich		
30	Letzte Abweichung:	37.3984 ppm		
31	1.10 CO2	Nullgasabgleich	06.08.2008, 07:42:03	06.08.2008, 07:42:43
32	Kalibrierbereich:	Alle		
33	Kalibrier-Sollwert:	0 ppm		
34	Kalibrierergebnis:	Erfolgreich		
35	Letzte Abweichung:	25.4491 ppm		
36	1.20 CH4	Nullgasabgleich	06.08.2008, 07:42:53	06.08.2008, 07:43:33
37	Kalibrierbereich:	Alle		
38	Kalibrier-Sollwert:	0 ppm		
39	Kalibrierergebnis:	Erfolgreich		
40	Letzte Abweichung:	13.4589 ppm		
41	1.30 H2	Nullgasabgleich	06.08.2008, 07:43:43	06.08.2008, 07:44:33
42	Kalibrierbereich:	Alle		
43	Kalibrier-Sollwert:	0 ppm		
44	Kalibrierergebnis:	Erfolgreich		
45	Letzte Abweichung:	185.576 ppm		
46	1.40 O2	Nullgasabgleich	06.08.2008, 07:44:33	06.08.2008, 07:45:24
47	Kalibrierbereich:	Alle		
48	Kalibrier-Sollwert:	0 ppm		
49	Kalibrierergebnis:	Erfolgreich		
50	Letzte Abweichung:	22.3059 ppm		

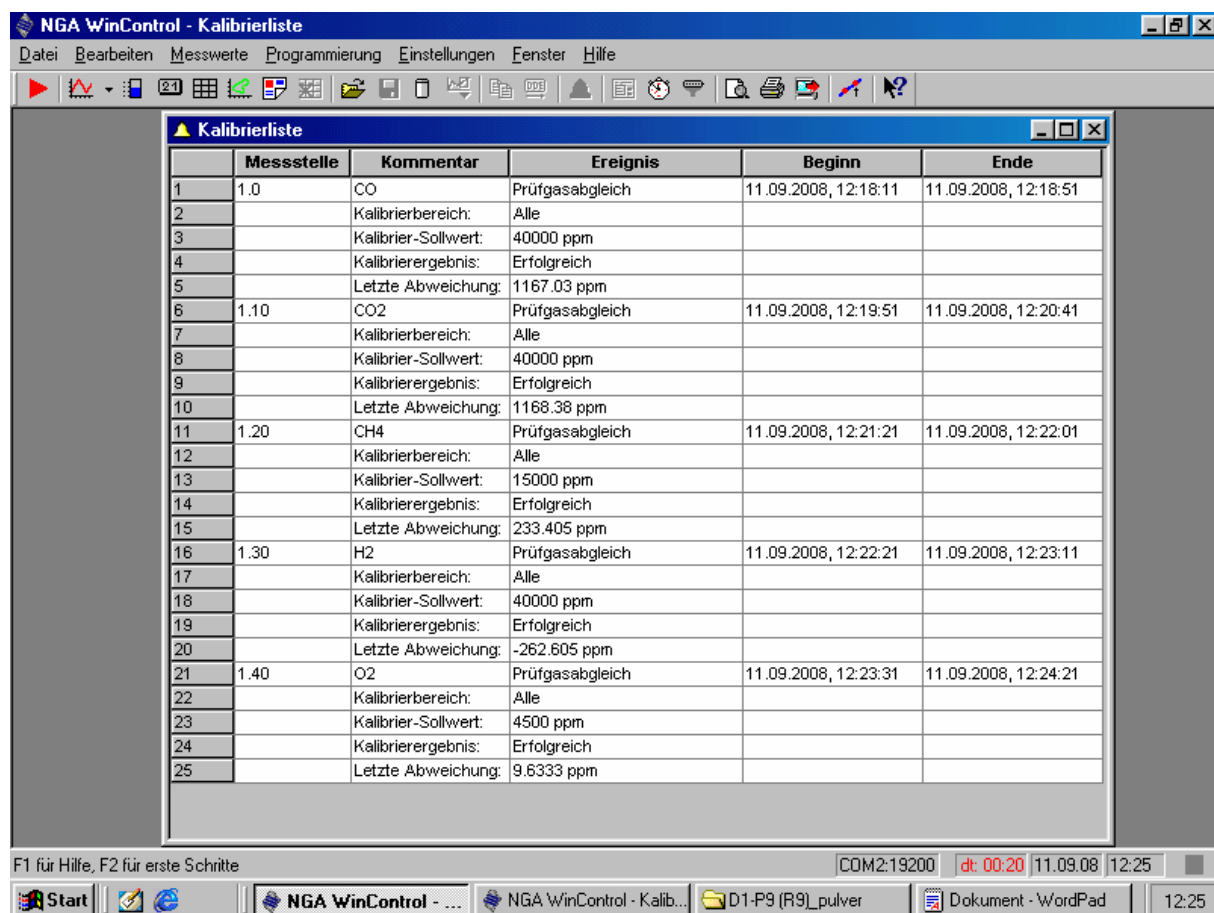
Abbildung D.9: Beispiel einer Nullgaskalibrierung

Prüfgas / Kalibriergas 2

Das Prüfgas dient zur Kalibrierung der Empfindlichkeit. Das Prüfgas ist ein Gemisch aus der zu bestimmenden Gaskomponente und dem Nullgas.

Die Konzentrationen der Gaskomponenten im Prüfgas waren: CO und CO₂ (jeweils 4%), H₂ (4%), CH₄ (2%) und O₂ (4500 ppm).

Die Stabilität der Messwerte wird während der Kalibrierung überprüft. In der Abbildung D.10 ist beispielhaft eine Kalibrierung abgebildet. Die Prüfgaskalibrierung wurde in regelmäßigen Abständen von 2 Wochen vorgenommen.



	Messstelle	Kommentar	Ereignis	Beginn	Ende
1	1.0	CO	Prüfgasabgleich	11.09.2008, 12:18:11	11.09.2008, 12:18:51
2		Kalibrierbereich:	Alle		
3		Kalibrier-Sollwert:	40000 ppm		
4		Kalibrierergebnis:	Erfolgreich		
5		Letzte Abweichung:	1167.03 ppm		
6	1.10	CO2	Prüfgasabgleich	11.09.2008, 12:19:51	11.09.2008, 12:20:41
7		Kalibrierbereich:	Alle		
8		Kalibrier-Sollwert:	40000 ppm		
9		Kalibrierergebnis:	Erfolgreich		
10		Letzte Abweichung:	1168.38 ppm		
11	1.20	CH4	Prüfgasabgleich	11.09.2008, 12:21:21	11.09.2008, 12:22:01
12		Kalibrierbereich:	Alle		
13		Kalibrier-Sollwert:	15000 ppm		
14		Kalibrierergebnis:	Erfolgreich		
15		Letzte Abweichung:	233.405 ppm		
16	1.30	H2	Prüfgasabgleich	11.09.2008, 12:22:21	11.09.2008, 12:23:11
17		Kalibrierbereich:	Alle		
18		Kalibrier-Sollwert:	40000 ppm		
19		Kalibrierergebnis:	Erfolgreich		
20		Letzte Abweichung:	-262.605 ppm		
21	1.40	O2	Prüfgasabgleich	11.09.2008, 12:23:31	11.09.2008, 12:24:21
22		Kalibrierbereich:	Alle		
23		Kalibrier-Sollwert:	4500 ppm		
24		Kalibrierergebnis:	Erfolgreich		
25		Letzte Abweichung:	9.6333 ppm		

Abbildung D.10: Beispiel einer Prüfgaskalibrierung

D.5.2.2 Kalibrierung des Gaszuleitungssystems

Die Untersuchungen wurden unter verschiedenen Atmosphären durchgeführt. Um die Versorgung der Reaktionszone mit den unterschiedlichen Gaszusammensetzungen zu gewährleisten, muss der Gasstrom entsprechend geregelt werden. Die Gasversorgung erfolgte

durch drei Flaschen. Für die Versuche wurden Stickstoff, Sauerstoff und Prüfgas zur Kalibrierung der CO-, CO₂-, CH₄-, H₂ und O₂-Gehalte verwendet. Die Flaschen waren mit einem Manometer ausgestattet, dass einen Betriebsdruck von 2 bar bei 25 °C gewährleistet. Die Flaschen sind mit Gasdurchflussregler verbunden. Aufgrund unterschiedlicher Gasdichten muss jeder Durchflussregler, dem ein Eingangskanal auf dem Steuergerät zugewiesen ist auf das zugeordnete Gas kalibriert werden. Die Durchflusskalibrierung erfolgte mittels eines Zylinders, ähnlich einer Müllerschen Gasmessglocke [72]. Um ein reproduzierbares Ergebnis zu erzielen wurden bei jeder Ventilposition mehrere Messungen durchgeführt.

Aus den Durchflussmessungen sind folgende Kalibrierungskurven, (siehe Abb. D.12-D.13) entstanden.

Die Gleichung der jeweiligen Trendlinie und das Bestimmungsmaß sind in den Diagrammen eingetragen.

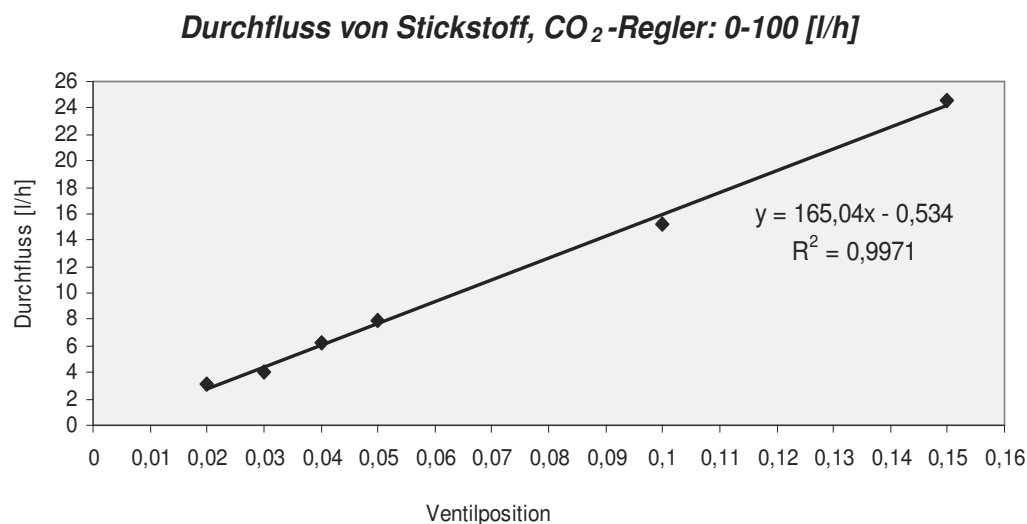


Abbildung D.11: Kalibrierungskurve von Stickstoff

Durchfluss von Prüfgas, Luft-Regler: 0-80 [l/h]

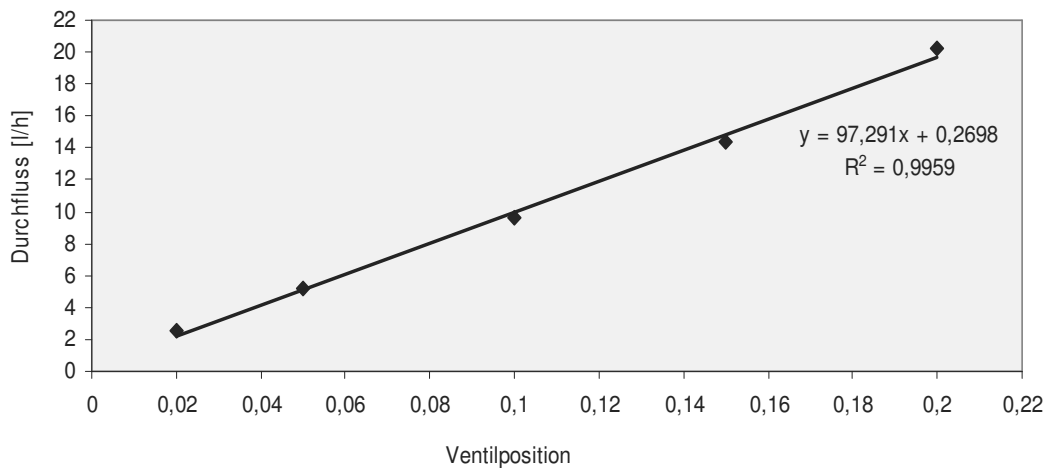


Abbildung D.12: Kalibrierungskurve von Prüfgas

Durchfluss von Sauerstoff, Luft-Regler: 0-80 [l/h]

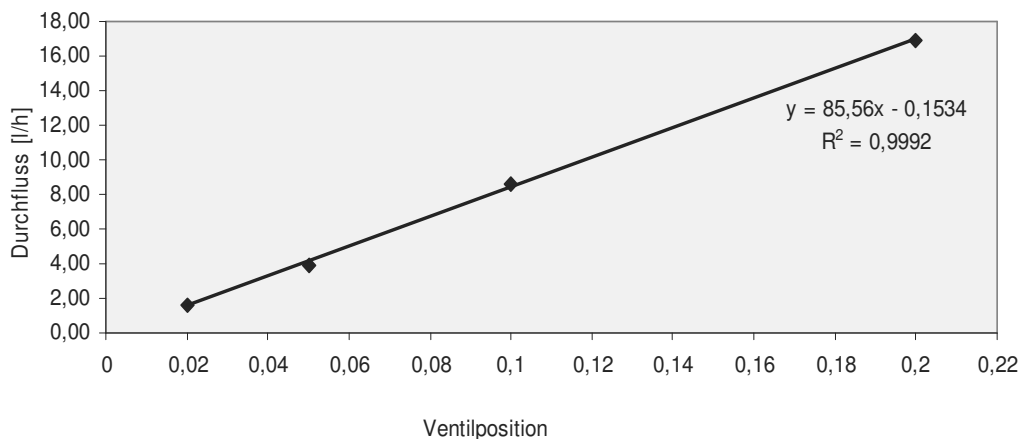


Abbildung D.13: Kalibrierungskurve von Sauerstoff

Der Massenstrom wird in Abhängigkeit der Ventileinstellung (am Steuergerät) bestimmt. Vom Hochtemperaturofen (CS-5500) bis zu den beiden Gasanalysatoren (MLT 2 und MLT 3) wurde ein Leitungssystem aus V2A-Edelstahlrohren verlegt. Durch eine Teflonleitung wurde das Gas in das Waschflaschensystem im Handschuhkasten zurückgeführt. Die lange Gasleitungsstrecke ist mit einigen Verbindungsstellen versehen. Um Undichtigkeiten an diesen Stellen auszuschließen, wurden Durchflussmessungen durchgeführt. Die durchgeführten Messungen haben gezeigt, (siehe Tabelle D-6) dass die niedrige Temperatur ($T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) des Peltier-Kühlers, eine Absenkung der Gasgeschwindigkeit bewirkt hat. Die Verminderung der

Gasgeschwindigkeit auf der Strecke Kühleingang-Kühlerausgang liegt bei ~ 10%. Nach der Erwärmung des Gasstroms im MLT-Analysator erreicht das Gas seine anfängliche Geschwindigkeit.

Tabelle D-6: Gasgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Messposition

Messposition	V [l/h]
CO ₂ -Regler	6,10
Ofenausgang (CS-550)	5,90
1-Waschflasche-Ausgang	5,90
Peltier-Kühler- Eingang	6,10
Peltier-Kühler-Ausgang	5,54
MLT 2-Eingang	5,58
CuO -Katalysator -Eingang	5,87

Dieser Effekt kann durch die kinetische Gastheorie [64] erklärt werden.

$$PV = 1/3nMv^2$$

$$v^2 = 3RT/M$$

Diese geht von einer ungeordneten Bewegung der Gasmoleküle aus, die sich unabhängig von einander bewegen. Daraus ergibt sich, dass die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Moleküle proportional zur Quadratwurzel aus der Temperatur und umgekehrt proportional zur Quadratwurzel aus der molaren Masse ist. Die Beweglichkeit der Moleküle führt zur Diffusion, bei der sie sich in einem gegebenen Volumen ausbreiten.

Nach obiger Gleichung nehmen die quadratisch gemittelte und die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle zu, wenn die Temperatur des Gases erhöht wird und umgekehrt.

D.6 Probenvorbereitung zur Aktivitätsmessung

Trennungsgang

In der folgenden Abbildung D.14 ist der Ablauf der verwendeten Radionuklidanalytik schematisch dargestellt. Vor der Behandlung wurden die Graphitproben γ -spektrometrisch analysiert.

Nach der Verbrennung und während der thermischen Behandlung wurden aus den Waschflaschen die Lösungen pipettiert. Hierin wurde Tritium und ^{14}C mittels LSC bestimmt. Der Rückstand wurde in heißer, konzentrierter Salzsäure aufgelöst, unter einem Oberflächenverdampfer eingedampft und mit 10 mL 0.1 M HNO_3 versetzt. Anschließend wurden aus dieser Lösung Proben für α -Gesamt, $\beta\gamma$ -Gesamt, ^{55}Fe - und ^{90}Sr -Bestimmung vorbereitet.

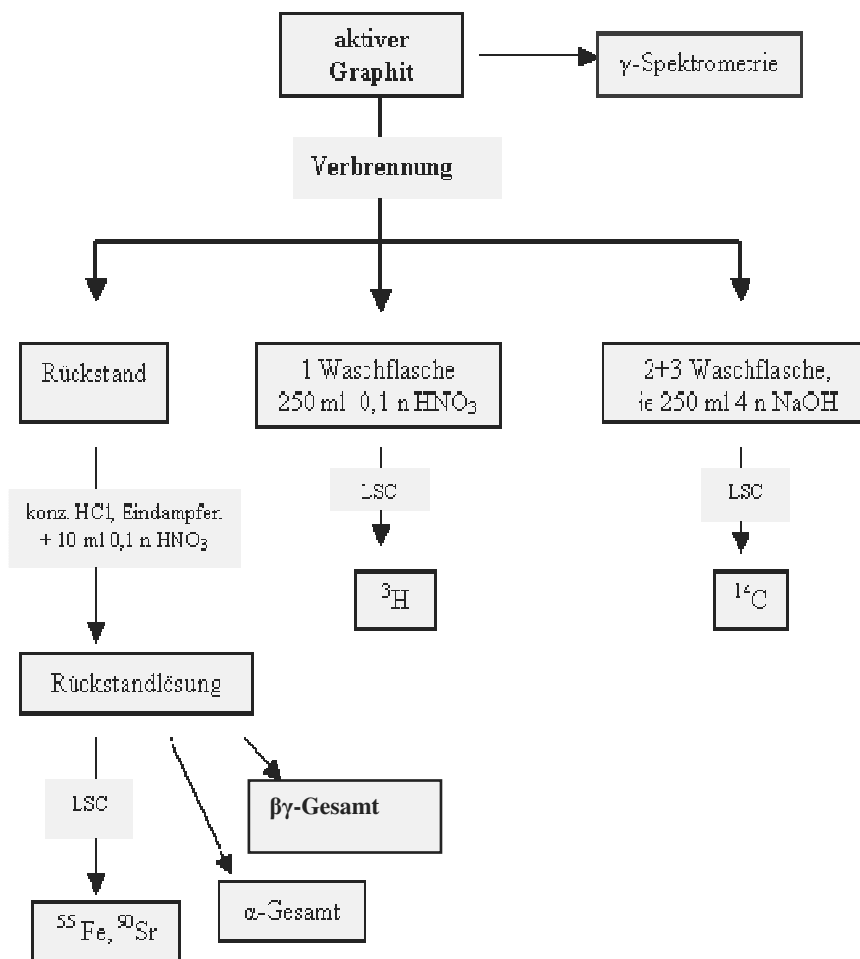


Abbildung D.14: Schematische Darstellung der Graphitanalytik

D.6.1 Alpha-Spektrometrie

Bestimmung der α -Gesamt

100 μ L der Rückstandslösung wurden ohne vorherige Abtrennung auf einem Stahlplättchen mit einem Durchmesser von 45 mm, auf einer Heizplatte bei 80 °C eingedampft. Dabei musste darauf geachtet werden, dass die Proben langsam verdampfen. Wenn die Probe vollständig verdampft war, wurde sie abgekühlt und anschließend zur Messung im 10-fachen low-level-Berthold LB 770-Gerät gemessen.

D.6.2 Liquid Scintillation Counting [LSC]

Für die LSC-Messung wird die 1 ml Probe mit destilliertem Wasser auf 2 ml aufgefüllt. Danach wird diese Probe mit 18 ml HIONIC FLUORTM versetzt und geschüttelt. Anschließend wird die Probe 30 Minuten im LSC (Packard Tri Carb 2200 CA) gemessen.

Wichtig ist, dass die Säurekonzentration nicht 2 mol/L überschreiten, da sonst ein zu großer Quenchingeffekt auftritt. Beim Quenching kommt es zu einer chemischen Reaktion mit dem LSC-Cocktail, wodurch die Energie des Szintillationsvorganges verloren geht, die Szintillationsimpulse werden kleiner und bei der Impulshöhenspektroskopie kommt es zu einer scheinbaren Energieverschiebung von hohen zu niedrigen β -Energien [41]. Neben dem Quenchingeffekt können aufgrund von chemischen Reaktionen in der Szintillatorlösung die Chemolumineszenzen entstehen. Insbesondere nach Zugabe von oxidierenden Stoffen, bei hohem pH-Wert entstehen einzelne Photonen. Diese werden von den Photoelektronenvervielfachern erfasst und können zu einer zu hohen Zählrate im niederenergetischen Teil des Beta-Spektrums bis zu einer Energie von etwa 6 keV führen. Der größte Teil der unerwünschten chemischen Reaktion klingt innerhalb weniger Minuten ab, so dass meist ein einstündiges Aufbewahren des Zählfläschchens im Kühlen und Dunkeln vor der Messung ausreichend ist, die störende Zählrate für die Messung hinreichend zu reduzieren.

Auswertung der LSC-Spektren

Das benutzte Messgerät von Packard erfasst das Quenching durch den tSIE-Wert. tSIE-Wert steht für Spectral Index of the External Standard. Dazu wird mit einer Vorrichtung eine externe Quelle (¹³³Ba) an das zu messende Probenfläschchen gebracht und das dadurch erzeugte Compton-Spektrum des Szintillators in der Probenflasche analysiert. Dies ergibt den tSIE-Wert

der Probe [41]. In Abhängigkeit von dem tSIE-Wert wird die Effizienz des Nuklids bestimmt. Für die Aktivitätsbestimmung werden cpm (counts per minute) benötigt, die das Gerät von Packard aufzeichnet. Von dem cpm-Wert wird der Untergrundwert (47) abgezogen und durch die Effizienz dividiert. Daraus ergibt sich die Aktivität [Bq] der Probe.

Bestimmung von ^{14}C

Ein Aliquot von 1 mL der 4 M NaOH-Lösung wurde mit 1 ml destilliertem Wasser und 18 mL HIONIC FLUORTM gemischt und mittels LSC gemessen. In der Abbildung D.15 ist ein LSC Spektrum des ^{14}C Nuklids dargestellt [41]. Die charakteristische maximale Endenergie des ^{14}C beträgt 156 keV.

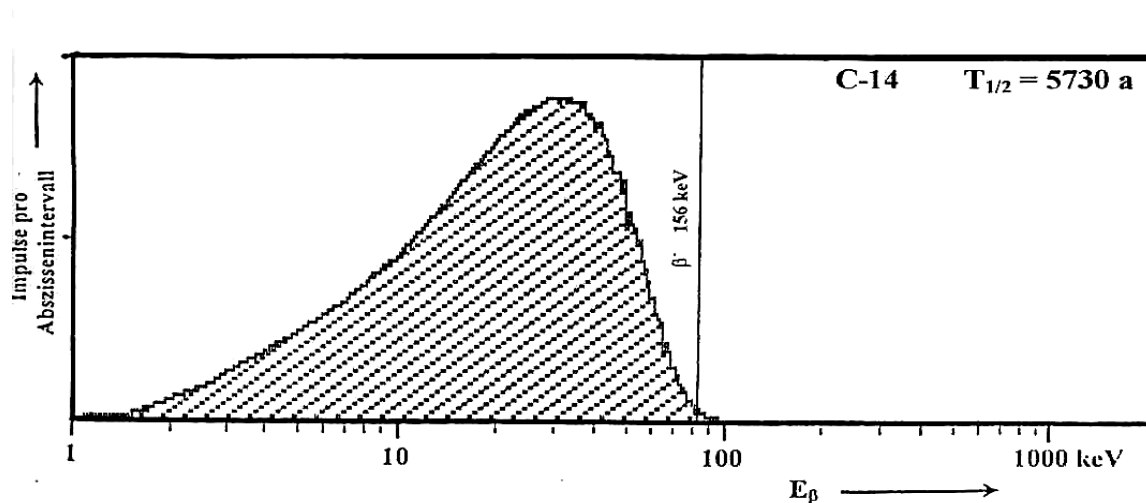


Abbildung D.15: Typisches LSC Spektrum des ^{14}C

Bestimmung von ^3H

Die Analyse des Tritiums erfolgte aus der 0,1 M HNO₃-Lösung. Ein Aliquot von 2 mL wurde der Lösung entnommen, mit 18 ml HIONIC FLUORTM gemischt und mittels LSC gemessen. In der Abbildung D.16 ist LSC Spektrum des ^3H Nuklids dargestellt [41]. Die charakteristische maximale Endenergie des ^3H beträgt 18,6 keV.

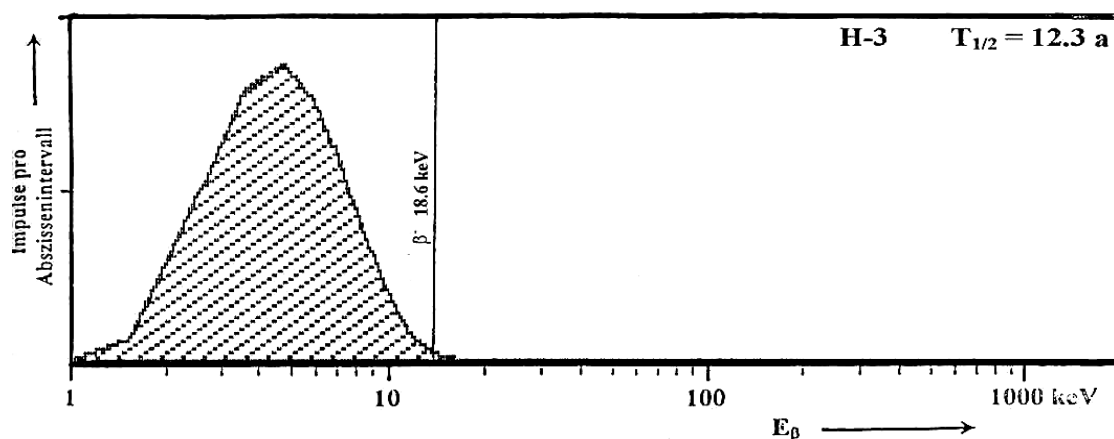


Abbildung D.16: Typisches LSC Spektrum des ^3H

In diesem Bereich liegt auch ^{55}Fe mit 12,2 keV maximaler Endenergie. Um auszuschließen, dass es sich bei der ^3H -Messung um ^{55}Fe handeln könnte, wurden 10 mL der Lösung der ersten Waschflasche bei 70 °C destilliert. 1 mL von der aufgefundenen Flüssigkeit wurde mit 1 ml destilliertem H_2O und 18 mL HIONIC FLUORTM versetzt und gemessen. Die Messergebnisse beider Verfahren zeigten jedoch keine signifikanten Unterschiede. Daher konnte auf diese Methode verzichtet werden und die direkte Messung für ^3H verwendet werden.

^{90}Sr -Abtrennung

Die Abtrennung von Strontium erfolgte mittels Festphasenextraktion. Dazu wurde 600 μL aus der Rückstandslösung genommen und mit 800 μL konzentrierter Salpetersäure (14,2M HNO_3) eine HNO_3 Konzentration von 8 mol/L eingestellt. 1000 mg Sr-ResinTM wurden mit 5 mL 3M HNO_3 aufgeschlämmt und auf eine 6-mL-PE-Säule überführt. Nachdem die Säule mit 5 mL 8M HNO_3 konditioniert wurde, wurde die zu untersuchte Lösung aufgegeben. Das Probengefäß wurde mit 5 mL 8M HNO_3 gespült. Zur Abtrennung von störenden Nukliden wurde die Säule mit 10 mL 8M HNO_3 gewaschen, bevor das Strontium mit 10 mL einer 0,05M HNO_3 von der Säule eluiert wurde. 1 mL des Eluates wurden dann mit 1 mL destilliertem H_2O und 18 mL HIONIC FLUORTM versetzt und der ^{90}Sr Gehalt mittels LSC bestimmt.

D.6.3 Gamma- Spektrometrie

Bestimmung der γ -Radionuklide aus der Rückstandslösung

Das Aliquot von 1 mL der Rückstandslösung wird mit 9 mL destilliertem H_2O verdünnt und in einer dafür vorgesehenen Halterung bei konstantem Abstand vor dem γ -Spektrometer platziert

und vermessen. In der Abbildung D.17 ist ein Beispielspektrum einer aus dem Reflektor stammenden Graphitprobe dargestellt. Danach wurden für ^{137}Cs die Linie bei 661,6 keV; ^{134}Cs bei 604,7 keV und 795,8 keV; ^{154}Eu bei 123,1 keV, 723,3 keV, 973,19 keV, 1004,7 keV und 1274,4 keV; ^{60}Co bei 1173,2 keV und 1332,5 keV; ^{133}Ba bei 81 keV, 276,4 keV, 302,8 keV und 356 keV und in unterem Spektrumsbereich ^{155}Eu bei 86,4 keV und 105,3 keV ausgewertet. Das Auswertungsprogramm (GammaVision 32 von Ortec) verfügt über 4000 Kanäle. Jedem Kanal ist eine nuklidspezifische Energie zugeordnet.

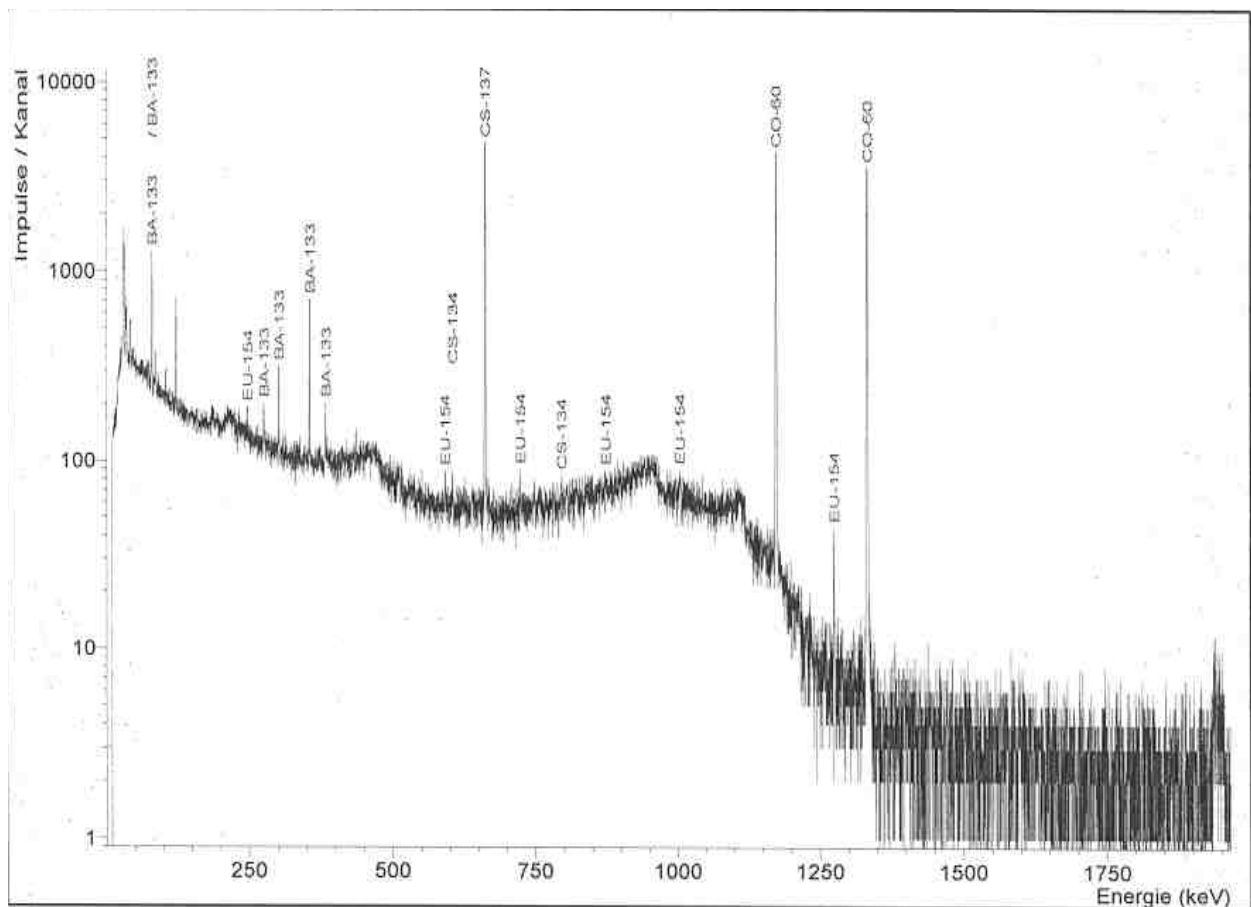


Abbildung D.17: Gammaspektrum am Beispiel der Rückstandlösung einer Graphitprobe vom Reflektor

Bestimmung von ^{55}Fe

Für die ^{55}Fe Bestimmung wurde ein Ge-Detektor (Modell: GL0510P, Canberra) für niederenergetische γ -Strahler eingesetzt. 100 μL der Rückstandlösung wurden auf ein Teflonplättchen, ohne vorherige Abtrennung, aufgedampft und ausgemessen.

E Ergebnisse und Diskussion

E.1 Charakterisierung der Graphitproben

Vor der geplanten thermischen Behandlung muss zuerst das Graphitmaterial in unterschiedlicher Weise charakterisiert werden, da die physikalisch-chemische Eigenschaften der Graphitmaterialien einen Einfluss auf den Verlauf der temperaturabhängigen Prozesse haben.

E.1.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die spezifische Oberfläche (BET) wurde in Stickstoff mit einem Autosorb 1-Gerät der Fa. Quantachrome bestimmt. Folgende Proben wurden untersucht:

- unbestrahlter A3-3 Graphit aus AVR-Versuchsbrennelementen ohne Kenbrennstoffpartikel;
- bestrahlter A3-3 Graphit aus Kugelabplatzungen von AVR-Brennelementen und bestrahlter Graphit des AVR-Reflektors
- und Graphitproben aus der thermischen Säule des Merlinreaktors.

Die unbestrahlten Proben der A3-3-Matrix wurden auf einer Drehbank zerspant und anschließend durch Prüfsiebe nach DIN 4188 in unterschiedliche Fraktionsgrößen getrennt.

Wie in der Tabelle E-1 dargestellt, nimmt die BET-Oberfläche der inaktiven Graphitproben von 9,92 m²/g auf 1,10 m²/g ab mit steigender Fraktionsgröße von 63 µm - 800 µm. Mit steigendem Pulverisierungsgrad vergrößert sich demgemäß die spezifische Oberfläche der Graphitproben, was zu schnelleren Reaktionsabläufen führt.

Tabelle E-1: Spezifische Oberfläche der inaktiven Graphitproben

Fraktionsgröße [µm]	BET [m ² /g]
> 800	1,09
630-800	1,00
400-630	1,50
315-400	1,81
200-315	4,49
160-200	5,37
80-160	7,23
63-80	9,76
< 63	9,92

In der Tabelle E-2 ist die spezifische Oberfläche nach BET mit N₂ der bestrahlten Graphitproben aufgelistet. Bei Proben der Abplatzungen der zerkleinerten kugelförmigen

Brennelemente (A-3 Matrix) beträgt die spezifische Oberfläche von 1,58 m²/g bis 2,53 m²/g. Die spezifische Oberfläche der Graphitproben des AVR-Reflektors liegt im Mittel bei 1,15 m²/g. Die pulverförmigen Proben des AVR-Reflektormaterials weisen dagegen eine deutlich höhere spezifische Oberfläche von etwa 13 m²/g auf.

Die BET Oberfläche der pulverförmigen Proben (M1-M6) aus der thermischen Säule des Merlinreaktors liegt im Bereich von 5,94 m²/g bis 7,25 m²/g. Die BET Oberfläche der Merlingraphitstifte (MS1-MS3) liegt im Bereich von 3,05 m²/g bis 3,42 m²/g.

Tabelle E-2: BET der bestrahlten Graphitproben

AVR Reflektor	BET [m ² /g]	AVR Kugelabplatzungen	BET [m ² /g]	MERLIN thermische Säule	BET [m ² /g]
R1	1,2	K1	1,95	M1	6,66
R3	1,05	K2	2,34	M2	5,9
R4	0,92	K3	1,58	M3	5,94
R5	1,24	K4	1,88	M4	6,25
R6	1,18	K5	2,53	M5	7,25
R7	1,39	K6	1,84	M6	7,25
R8	1,26	K8	1,83	MS1	3,05
R9	12,89	K9	2,15	MS2	3,42
R10	12,54			MS3	3,28
R11	12,76				

E.1.2 Untersuchung der Kristallinität mittels Röntgenbeugung

Für die Kristallinitätsuntersuchung der Graphitproben wurde ein Röntgendiffraktometer D8 Advance der Fa. Brucker eingesetzt. Die ersten Untersuchungen wurden an inaktivem A3-3 Graphit durchgeführt. Das Diffraktogramm des Graphits ist in der Abbildung E.1 präsentiert. Das Graphitpulver wurde in Epoxydharzkleber eingebettet. Anhand den ermittelten 2 θ Winkeln wurde festgestellt, dass die Graphitprobe eine gute Übereinstimmung, siehe Tabelle E-3 mit Katalogdaten [45] zeigt.

Tabelle E-3: XRD-Katalogdaten

	hkl	002	100	101	102	004	103	110	112
Graphit	2 Θ °	26,382	42,223	44,393	-	54,544	-	77,245	83,186
	I %	100	2	6	-	5	-	3	3
Katalogdaten	2 Θ °	26,506	42,401	44,599	50,678	54,654	59,853	77,398	83,393
	I %	100	10	50	5	80	10	30	50

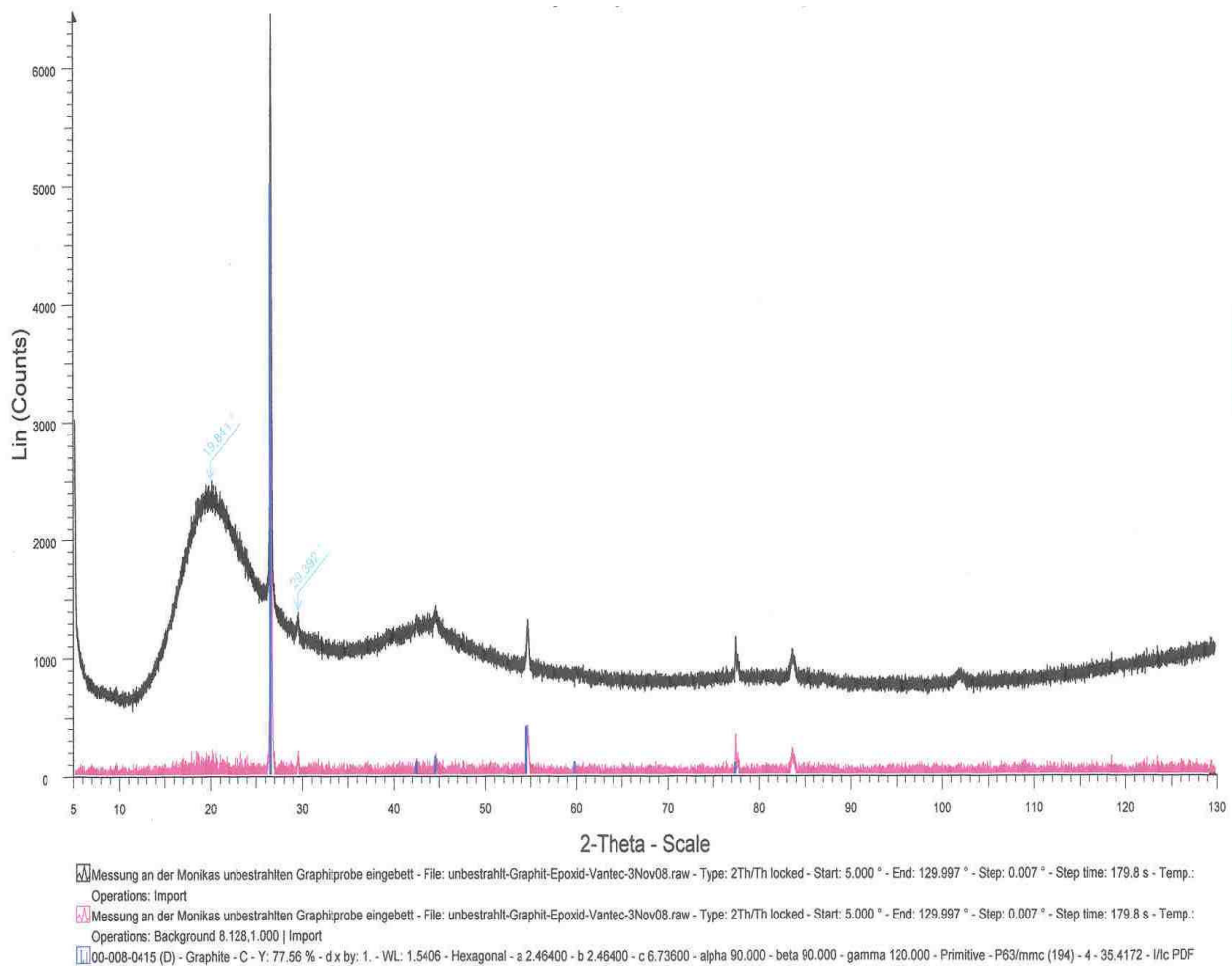


Abbildung E.1: Diffraktogramm der A3-3 Graphitmatrix

Für die unbestrahlten Proben wurden folgende Parameter ermittelt: Aus den Basisreflexen (002) wurde der Abstand zwischen den Schichten ermittelt. Der Schichtenabstand der c-Gitterkonstante beträgt 6,72 Å, der Abstand der C-Atome innerhalb der Schicht (a-Gitterkonstante) wurde aus (100) Reflexen ermittelt und beträgt 2,47 Å. Für die Bestimmung der Kristallitgrößen (Kristallitparameter: L_c , L_a) wurde die Scherrer-Formel angewendet [46]:

$$L = K \cdot \lambda / B \cdot \cos \theta$$

K: die Scherrerkonstante 0,89 für dreidimensionale Piks
 λ : Wellenlänge: 1,5406 [Å]
 B: Breite des Reflexes in halber Höhe
 θ : Beugungswinkel [°]

Die Parameter ergeben entsprechend 56 nm und 49 nm. Für reaktionsfähige Gase (Sauerstoff) ist eine höhere Anzahl an aktiven Seiten (Seitenflächen) im Kristallgitter von Bedeutung [44][49]. Die Gesamtfläche, bzw. Seitenfläche des Graphits kann aus den Kristallitparameter

ermittelt werden. Angenommen, der Kristall ist ein Würfel, mit einer Breite von $L_a = 490 \text{ \AA}$ und einer Höhe von $L_c = 560 \text{ \AA}$ beträgt die Gesamtfläche und Seitenfläche des Kristallits entsprechend $69 \text{ m}^2/\text{g}$ und $47,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Seitenfläche macht demnach 70 % der Gesamtfläche aus.

Für reaktionsfähige Gase (Sauerstoff) ist die Anzahl an aktiven Seiten (Seitenflächen) im Kristallgitter von Bedeutung [44][49]. Es wird angenommen [44], dass der Sauerstoff überwiegend auf den aktiven Seiten adsorbiert. Diese sind durch die Kohlenstoffatome an den Rand- oder Defektstellen besetzt. Graphite mit überwiegender Zahl an Basisflächen sind daher weniger Reaktionsfähig als die, die einen höheren Anteil an Seitenflächen aufweisen [47].

Um den Gefügevergleich der unbestrahlten und bestrahlten Graphitproben zu untersuchen wurden XRD-Messungen an bestrahlten Proben des Merlingraphits durchgeführt. Nach Radovic et al. [49] bewirkt die Neutronenbestrahlung einige Änderungen in der Gitterstruktur, die sich auch auf die Graphiteigenschaften auswirken. In der Abbildung E.2 ist die XRD-Aufnahme des unbestrahlten und bestrahlten Graphits dargestellt und in der Abb. E.2a) sind die (002) Peaks miteinander verglichen.

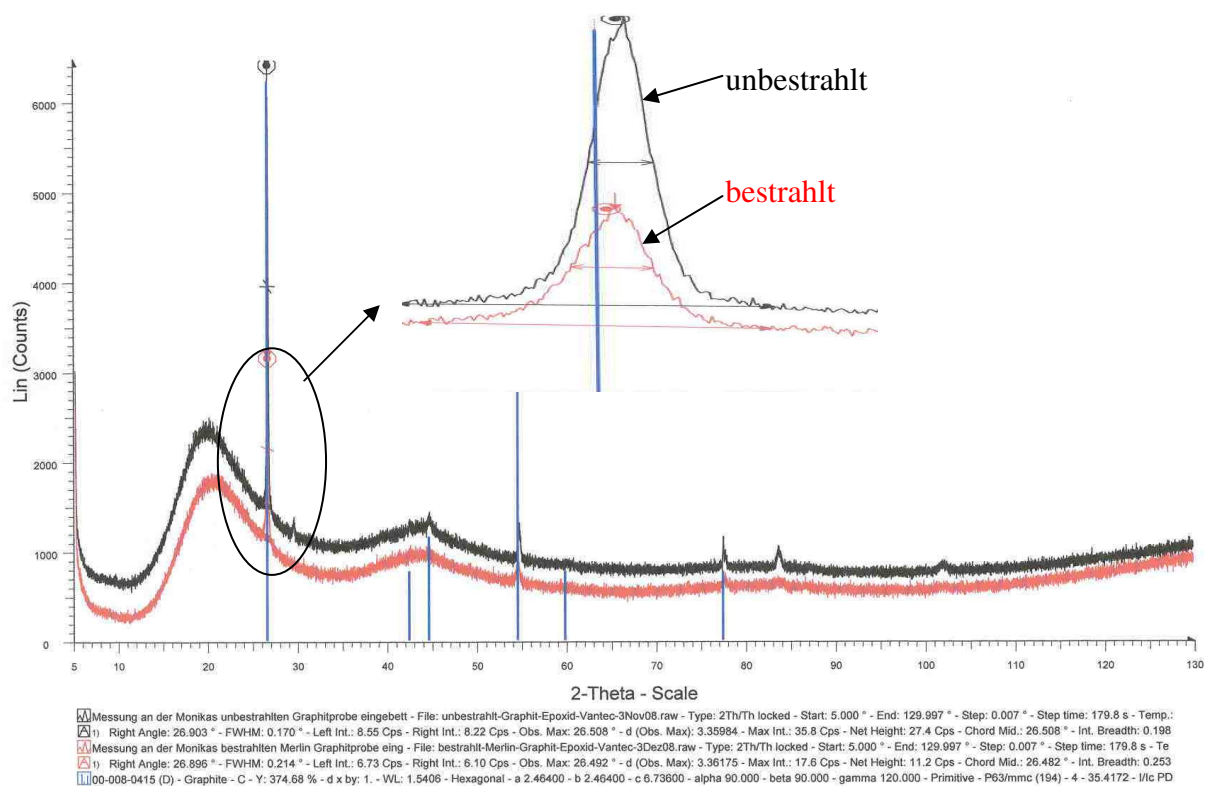


Abbildung E.2: Diffraktogramm der unbestrahlten A3-3 Graphitmatrix und bestrahlter Graphitprobe aus dem Merlinreaktor; a) Vergleich der (002) Peaks.

Bei dem bestrahlten Graphit (Merlin, thermische Säule) wurde die Abnahme in der Peakintensität und die Zunahme der Halbwertsbreite (FWHM) beobachtet. Nach W. Keleber et al [62] je breiter die Peaks, desto kleiner die Kristallite. Dies könnte durch bestrahlungsinduzierten Dimensionsänderungen hervorgerufen werden [10]. Die Peakverbreiterung könnte auch durch die unbekannten Massenverhältnisse zwischen den gemessenen Graphitproben oder durch innere Spannungen der Probe verursacht sein. Die seitliche Linienverschiebung in Abb. E-2a) ist als Präparathöhenfehler zu interpretieren, der durch die Absenkung des Epoxydharzes (Bindemittel) ausgelöst wird, das heißt es bildet sich eine nach unten gewölbte Oberfläche im Präparat.

E.1.3 Bestimmung der Oxidationskinetik mittels Differentialthermoanalyse

Die Oxidationskinetik, bzw. das thermische Verhalten wird von der Temperatur beeinflusst. Um die temperaturabhängige Umwandlung der Graphitmaterialien zu untersuchen wurde die Differenzial-Thermoanalyse (DTA/TG), STA 449 von der Fa. Netsch, eingesetzt. Es wurde inaktives Graphitpulver mit unterschiedlicher Korngröße untersucht.

Die Gewichtsänderung von Graphitproben mit unterschiedlichen Korngrößen während der Oxidation in Luft und in inerter Atmosphäre ist in den Abbildungen E.3 und E.4 dargestellt. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Kurven in der Abb. E.3 ist, dass mit zunehmender Korngröße die Zündtemperatur steigt. Bei feinem Graphit (63 μm) liegt die Zündtemperatur bei 628 °C und steigt auf 649 °C bei dem groben (630 μm - 800 μm) Graphit. Diese Tendenz wurde schon von W. Jiang et al [44] beobachtet. Graphit reagiert bei hohen Temperaturen mit Sauerstoff zu Kohlendioxid. Diese Reaktion ist stark exotherm und wegen der vollständigen Umwandlung zu CO_2 mit einem 100 %-Massenverlust verbunden.

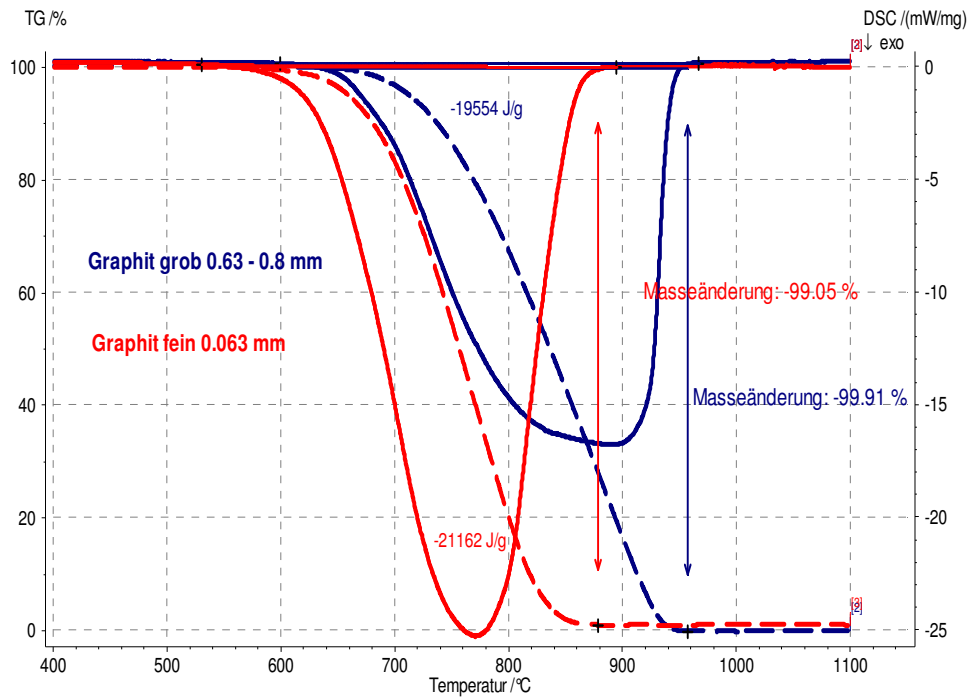


Abbildung E.3: Graphitoxidation an Luft; Heizrate 10K/min

Bei den Reaktionen des feinen bzw. groben Graphits wird eine Energie von 19,6 kJ/g bzw. 21,5 kJ/g vom System freigesetzt. Am Beispiel der Graphitoxidation an Luft wird der Zusammenhang der spezifischen Oberfläche mit Reaktionsgeschwindigkeit deutlich. Bei dem feinen Pulver ($9,92 \text{ g/m}^2$) verläuft die Reaktion schneller, als bei dem groben Graphit ($1,00 \text{ g/m}^2$).

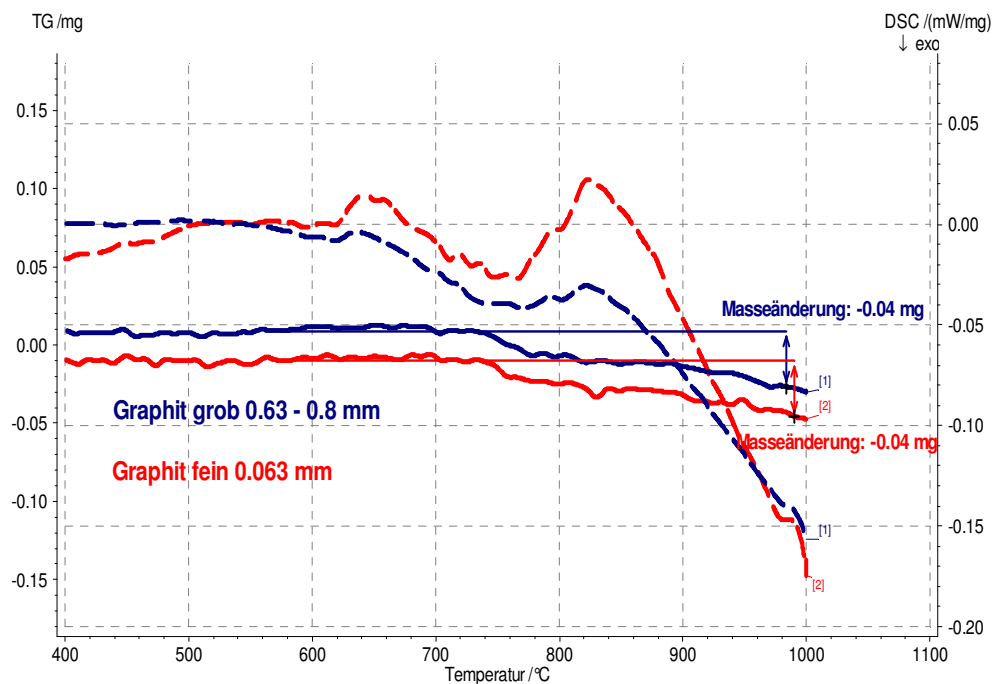


Abbildung E.4: Graphitoxidation in Inertgasatmosphäre, Heizrate 10K/min

Bei der Reaktion unter inerten Bedingungen (N₂-Atmosphäre), Abb. E.4, tritt nur ein minimaler Masseverlust von 0,04 mg je Probe auf. Die Massenverluste unter Inertgasatmosphäre lassen sich durch das Abdampfen von zuvor absorbierten Sauerstoff an der Graphitoberfläche erklären. Bei dem Kurvenverlauf driftet das DSC-Signal in Richtung von Reaktionen mit endothermischem Charakter. Dies könnte mit einer Phasenänderung des Bindemittels der Graphitmatrix A3-3 zusammenhängen.

E.2 Bestimmung des Radionuklidinventars der Graphitproben

E.2.1 Gammaspektrometrie der AVR-Graphitproben

Zur Bestimmung des Radionuklidinventars wurden AVR-Graphitproben γ -spektrometrisch vermessen. Es wurden die spezifischen Aktivitäten der Nuklide ⁶⁰Co, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ¹⁵²Eu, ¹⁵⁴Eu und ¹⁵⁵Eu ermittelt. Diese Nuklide wurden bei Kugelabplatzungen nachgewiesen. Bei den Proben aus den Reaktoreinbauten (Reflektor) wurde ¹⁵²Eu nicht nachgewiesen.

Die Ergebnisse sind in den Abbildungen E.5 und E.6/E7 dargestellt. Die γ -spektrometrischen Messungen der Proben der einzelnen Graphitchargen ergaben ein homogenes Radionuklidinventar. Die Aktivitäten bei den Kugelabplatzungen und den Reflektorproben liegen in den gleichen Größenordnungen.

Die Hauptaktivität der AVR-Graphitproben kommt vom ¹³⁷Cs. Bei den Kugelabplatzungen (siehe Abb. E.5) beträgt sie im Mittel 1,40E+04 [Bq/g] und ist etwa eine Größenordnung größer als die der anderen Nuklide.

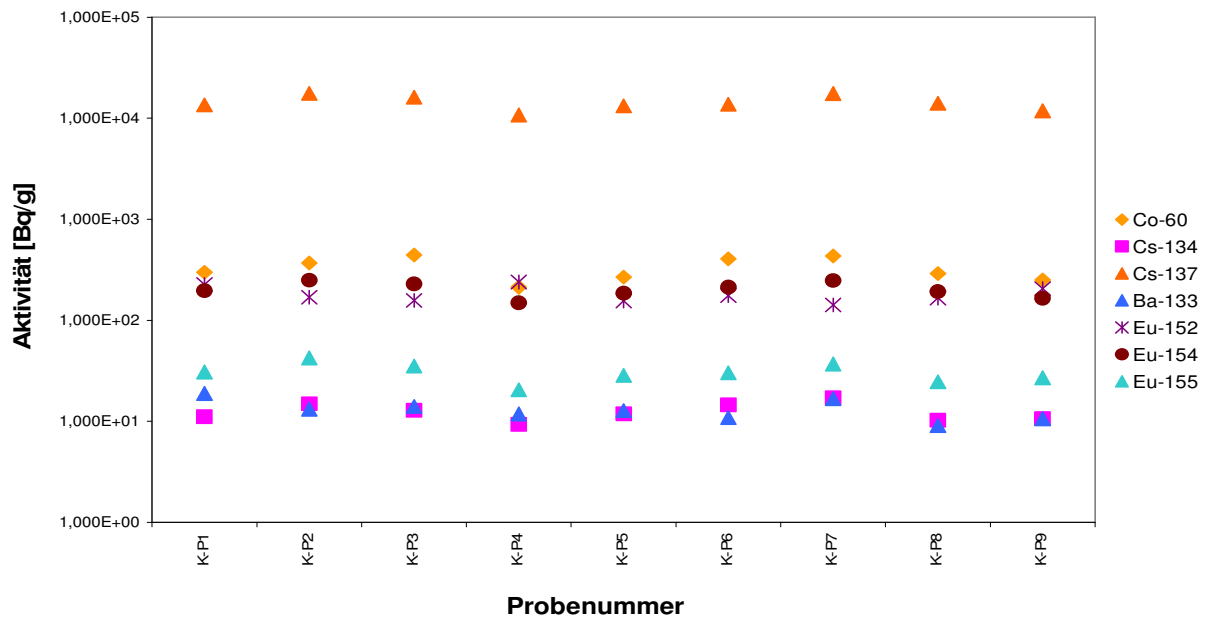


Abbildung E.5: Radionuklidinventar der Kugelabplatzungen

Bei den Graphitproben aus den Reaktoreinbauten handelt es sich um die Abplatzungen vom Bodenreflektor (siehe Abb. E.6) und den Bohrproben des Seitenreflektors (siehe Abb. E.7). In beiden Fällen besteht das Radionuklidinventar im wesentlichen aus ^{137}Cs und ^{60}Co . Die mittlere ^{137}Cs - bzw. ^{60}Co -Aktivitäten des Bodenreflektors betragen $2,31\text{E}+04$ Bq/g bzw. $1,19\text{E}+04$ Bq/g, bei Seitenreflektor liegen sie bei $4,09\text{E}+03$ Bq/g bzw. $2,86\text{E}+03$ Bq/g.

Wie aus der Abb.E.6 zu erkennen ist hebt sich die ^{137}Cs Aktivität um eine Größenordnung von den übrigen Nukliden ab.

In der Tabelle H-1 und Tabelle H-2 (Anhang) sind die Ergebnisse der γ -spektrometrischen Messungen wiedergegeben.

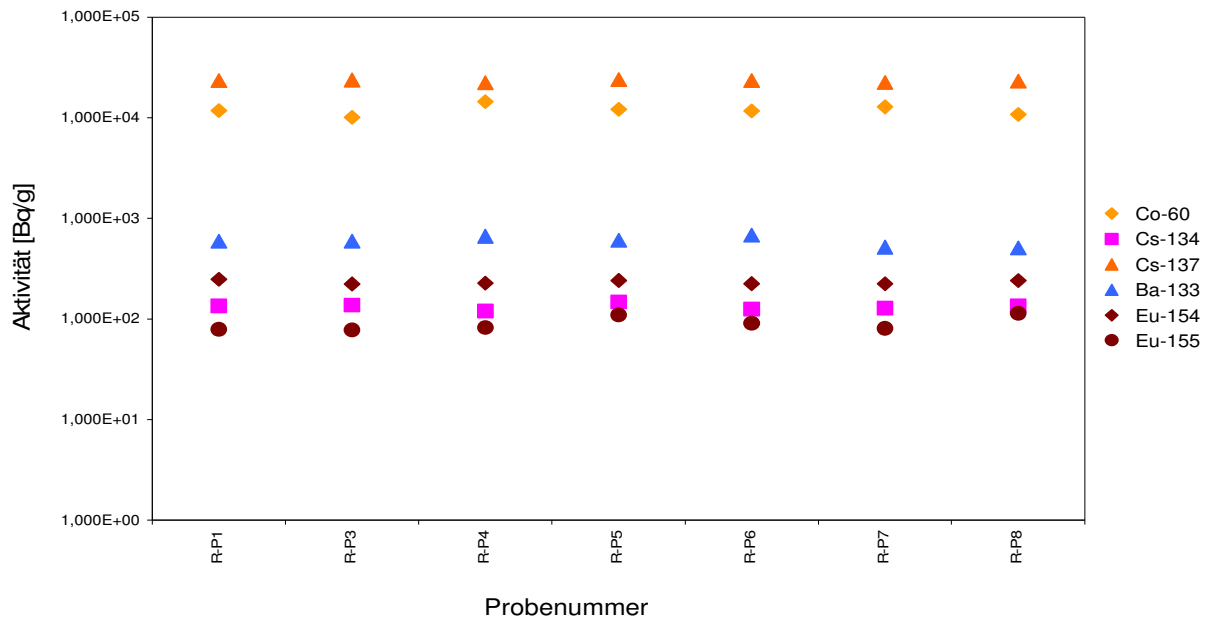


Abbildung E.6: Radionuklidinventar der Proben vom Bodenreflektor

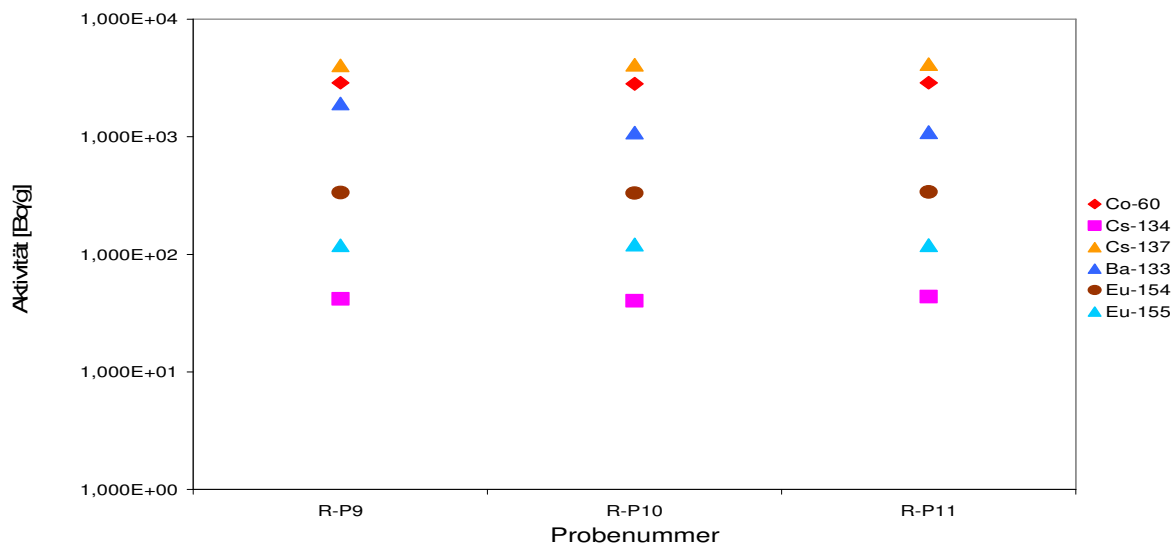


Abbildung E.7 Radionuklidinventar der Proben vom Seitenreflektor

E.2.2 Autoradiographie des Merlin-Graphitblocks

Auf die sog. Imaging Plates 2025 wurden die gesägte Graphitstücke (203 x 203 x 50 mm) aufgelegt und 90 Minuten exponiert. Zum Auslesen der Platten wurde ein Bild-Analyse-System-Gerät (BAS-5000) der Fa. Ray Test eingesetzt. Die Auswertung erfolgte mit dem AIDA 3.52 Programm.

Für die Autoradiographiemessung wurden Standardproben benötigt. Als geeignete Standard hat sich der β -Strahler (^{63}Ni) mit einer Halbwertszeit von 92 a erwiesen. Als Bezugspunkt für die Radioaktivitätsmessung wurden Standardlösungen mit einer niedrigen ($2,09\text{E}+03 \text{ Bq}$) und einer hohen ($1,897\text{E}+04 \text{ Bq}$) Aktivität vorbereitet und als Standardproben eingesetzt.

In der nachfolgenden Tabelle E-4 sind die Angaben zur Aktivitätsverteilung entlang des Graphitblockes aus dem Merlinreaktor angegeben. Wie aus der nachfolgender Tabelle zu entnehmen ist, nimmt die Aktivität entlang des 355 mm langen Blockes, und innerhalb der einzelnen Graphitscheiben ab.

Für die Auswertung wurden die Graphitscheiben in drei Bereiche von jeweils ~ 65 mm unterteilt. Der Bereich 1 repräsentiert ein Gebiet im Graphitkörper mit einer niedrigen und der Bereich 3 mit einer hohen Aktivität.

Tabelle E-4: Aktivitätsverteilung entlang des Graphitblocks aus der thermischen Säule des Merlinreaktors

Blocktiefe [mm]	Oberfläche	150	250	355
Bereich	Aktivität [Bq]			
1	6,55E+04	5,67E+04	2,92E+04	2,78E+04
2	1,75E+05	8,24E+04	4,18E+04	3,42E+04
3	1,98E+05	8,08E+04	4,12E+04	3,68E+04

Die Abbildung E.8 zeigt die Aktivitätsaufteilung des Graphitblocks. Die heterogene Aktivitätsverteilung innerhalb des Graphitblocks kann einfach durch die Position des Graphitblocks im Reaktor und mit einem Neutronenflussgradienten erklärt werden. Die Bestrahlungsintensität des Graphits hängt von Einsatzplatz des Materials im Reaktor ab, je näher am Reaktorkern desto stärker wird der Graphit durch die Neutronen beansprucht.

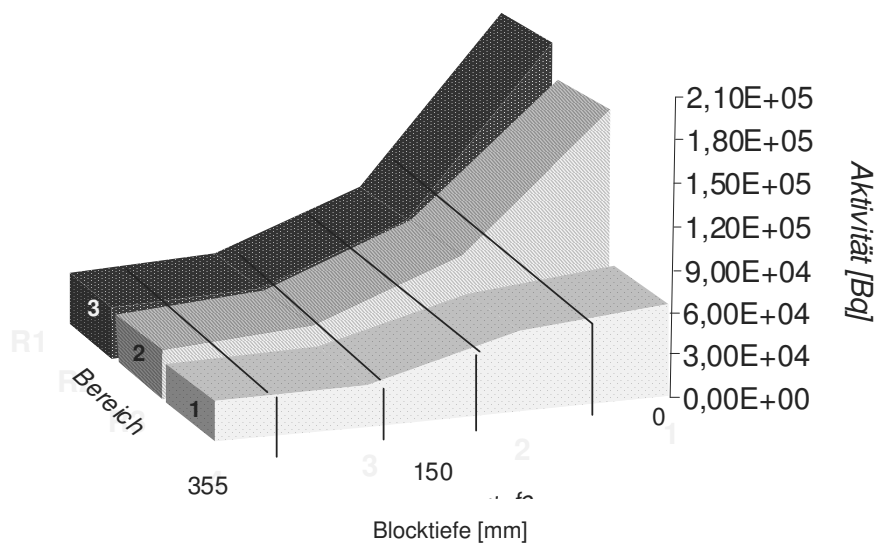


Abbildung E.8: Aktivitätsverteilung im Merlin-Graphitblock

E.2.2.1 Gammaspektrometrie der Merlinproben für die Verbrennung

Mit dem Ziel die ^{14}C und ^3H Profildarstellung entlang des Merlingraphitblocks durchzuführen wurden an zwei Stellen, der niedrigen (Position 1/ Bereich 1) und der hohen (Position 2/ Bereich 3) Aktivität des Graphitblocks Proben genommen.

Zur Abschätzung des Radionuklidinventars wurden die Graphitproben γ -spektrometrisch vermessen. Es wurde die spezifische Aktivität der Nuklide ^{60}Co , ^{133}Ba , ^{152}Eu , ^{154}Eu ermittelt.

In der Tabelle H-3 und Tabelle H-4 (siehe Anhang) sind Detailangaben der γ -spektrometrischen Messungen zu jeweiligen Proben wiedergegeben. Bei acht Proben (P1-13 bis P1-16 und P2-13 bis P2-16) liegen die Werte für ^{60}Co unter der Erkennungsgrenze. Es ist zu bemerken, dass in allen Proben die ^{137}Cs -Werte mit einem Fehler von 50 % und ^{155}Eu von 60 % behaftet sind. Daher und wegen der hohen Untergrundstrahlung in den Chemiezellen wurden diese Werte vernachlässigt und wurden daher nicht in den Tabellen eingetragen. Die Ergebnisse der γ -spektrometrischen Messungen sind in den Abbildungen E.9 und E.10 dargestellt. Die Hauptaktivität der Merlingraphitproben kommt vom ^{152}Eu . Bei den Proben der Position 1 und Position 2 beträgt sie im Mittel $3,00\text{E}+02$ [Bq/g] und $4,18\text{E}+02$ [Bq/g] und ist etwa eine Größenordnung höher als die der anderen Nuklide. Die Messungen der Proben aus den Positionen eins und zwei ergaben ein inhomogenes Radionuklidinventar. Aus den Abbildungen

E.9 und E.10 ist deutlich zu erkennen, dass die Aktivität der einzelnen Nuklide mit dem Abstand zu der Neutronenquelle abnimmt.

Gemessen wurden die Proben, die auch einer Verbrennungsanalyse unterzogen wurden.

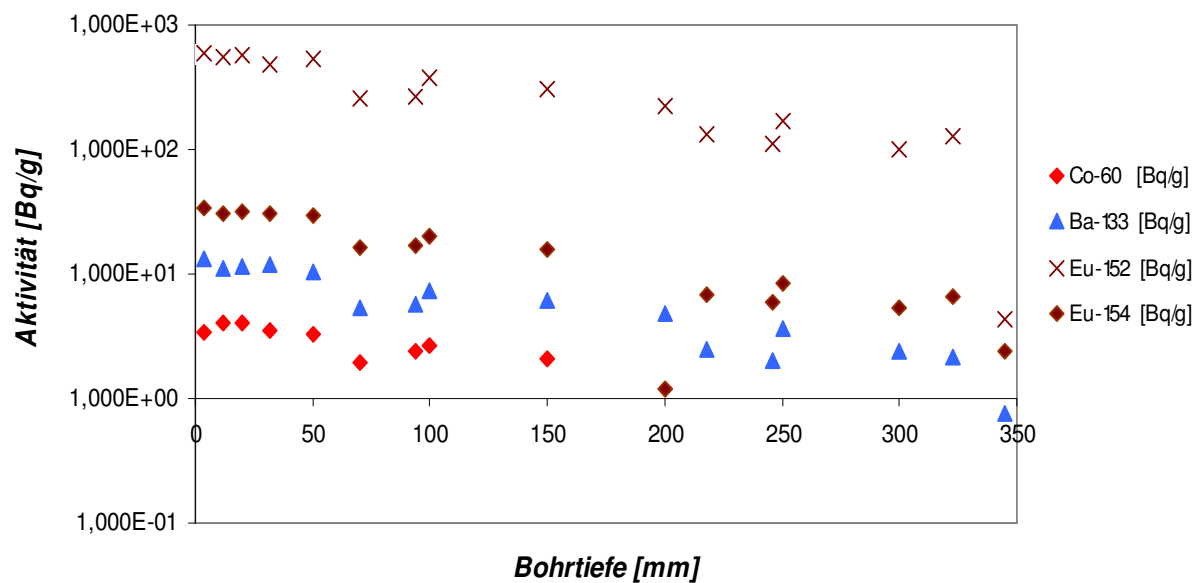


Abbildung E.9: Radionuklidinventar der Graphitproben aus Merlinreaktor, Position 1

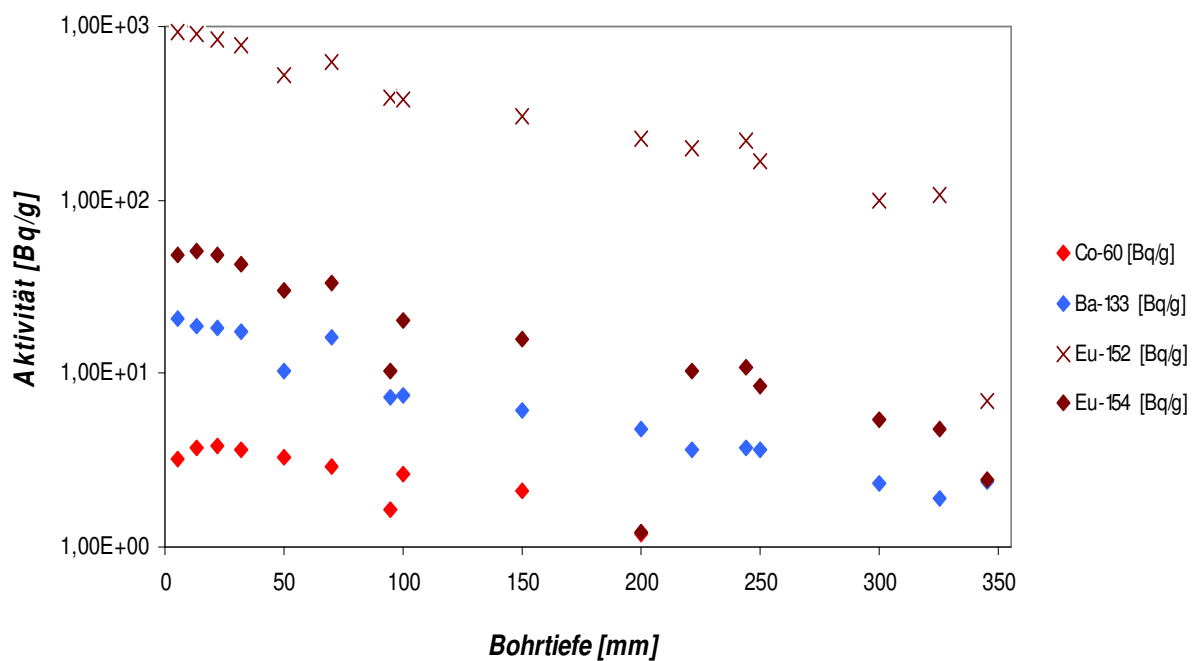


Abbildung E.10: Radionuklidinventar der Graphitproben aus Merlinreaktor, Position 2

E.2.2.2 γ -Spektrometrie der Merlinproben vor der thermischen Behandlung

Für die Experimentserie zur thermischen Behandlung wurden willkürlich pulverförmige und stiftartige Graphitproben aus der ersten und fünften Scheibe des Merlingraphitblocks entnommen. Analysiert wurden die pulverförmige Graphitproben (M1-M5) und die Graphitprobenstücke (MS1-MS3), die auch nachher dem Prozess der thermischen Behandlung unterzogen wurden.

In der Tabelle E-5 sind Detailangaben zur Aktivität der jeweiligen Proben der γ -spektrometrischen Messungen wiedergegeben. Es wurde die spezifische Aktivität der Nuklide ^{60}Co , ^{133}Ba , ^{152}Eu , ^{154}Eu ermittelt. Bei den Graphitprobenstücke (MS1-MS3) wurde auch ^{155}Eu gemessen. Die Messungenauigkeit ist jeweils direkt hinter dem entsprechenden Messwert für ein Nuklid eingetragen.

Tabelle E-5: Ergebnisse der γ -spektrometrischen Messungen, Bezugsdatum 01.08.2008

Probe	Co-60	Fehler	Ba-133	Fehler	Eu-152	Fehler	Eu-154	Fehler	Eu-155	Fehler
	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]	[%]
M1	4,19E+00	20	1,05E+01	9	5,03E+02	13	1,44E+01	9	-	-
M2	3,76E+00	22	1,16E+01	9	4,99E+02	14	2,99E+01	8	-	-
M3	3,56E+00	21	1,06E+01	9	4,85E+02	14	3,03E+01	9	-	-
M4	3,48E+00	25	1,14E+01	9	5,39E+02	15	3,11E+01	10	-	-
M5	unter EKG	-	2,49E+00	19	3,32E+02	13	6,79E+00	25	-	-
MS1	5,09E+00	20	1,05E+01	9	4,70E+02	15	1,77E+01	9	3,89E+00	31
MS2	4,96E+00	20	1,16E+01	9	5,01E+02	14	1,04E+01	18	3,65E+00	31
MS3	4,87E+00	20	1,06E+01	9	4,19E+02	15	1,09E+01	17	3,89E+00	30

Die Ergebnisse der γ -spektrometrischen Messungen zeigen, dass die Hauptaktivität der Merlingraphitproben vom ^{152}Eu kommt. Bei den pulverförmigen Proben beträgt sie im Mittel $4,72\text{E}+02$ [Bq/g] und bei den Graphitstücke $4,63\text{E}+02$ [Bq/g] und ist etwa eine, bzw. zwei Größenordnung höher als die der anderen Nuklide.

Die Anwesenheit der ^{60}Co , ^{133}Ba , ^{152}Eu , ^{154}Eu Nuklide wurde auch in den Analysenberichten [65] [66] dokumentiert.

E.3 Ergebnisse aus der Verbrennung

Für die Verbrennung wurden folgende Graphitproben ausgewählt: Kugelabplatzungen (K-P1) und Reflektor (R-P1) aus AVR-Reaktor und Proben aus der thermischen Säule des Merlinreaktors.

Für die Verbrennung der AVR-Graphite wurde jeweils eine Probe aus jeder Charge eingesetzt. Es wurde davon ausgegangen, dass aufgrund der Homogenität der Proben, die Verbrennung repräsentative Ergebnisse für jede Charge liefern wird. Die Verbrennung wurde, wie in Kapitel D.5.1 beschrieben durchgeführt.

E.3.1 AVR- Proben

In der nachfolgenden Tabelle E-6 sind die Ergebnisse aus den radiochemischen Analysen für ^3H , ^{14}C und ^{90}Sr , ^{55}Fe , α -Gesamt und $\beta\gamma$ -Gesamt aufgeführt.

Tabelle E-6: Ergebnisse für ^3H , ^{14}C , ^{55}Fe , ^{90}Sr , α -Gesamt und $\beta\gamma$ -Gesamt Messungen

Nuklid [Bq/g]	Reflektor m = 0,31 g	Kugelabplatzungen m = 0,24 g
^3H	3,19 E+06	4,42 E+05
^{14}C	1,02 E+05	3,46 E+03
^{90}Sr	7,81 E+04	8,99 E+03
^{55}Fe	2,11 E+03	1,08 E+02
α - Gesamt	3,55E+01	3,33 E+00
$\beta\gamma$ - Gesamt	1,19 E+05	2,57 E+04

Die Ergebnisse zeigen die höchste Tritiumaktivität von zirka 3E+06 Bq/g bei Reflektormaterialien, bei der Kugelabplatzungen ist die Tritiumaktivität etwa eine Größenordnung kleiner und beträgt 4E+05 Bq/g. Die ^{14}C -Aktivität der Kugelabplatzungen beträgt 4E+03 Bq/g und ist um ca. zwei Größenordnungen geringer als beim Reflektormaterial, die bei 1E+05 Bq/g liegt.

Der mögliche Grund für die höhere Aktivität der Reflektorproben ist, dass der Reflektor im Vergleich mit anderen Bauteilen die kälteste Stelle im Reaktor ist. Die Radionuklide werden in Richtung Reflektor transportiert, setzen sich dort ab und akkumulieren sich.

Andererseits, die Verweilzeit den kugelförmigen Brennelemente im Reaktor ist entscheidend für die Entstehung der Radionuklide. Es gibt eine direkte Relation zwischen Abbrand und Radionuklidinventar.

Um das Verhalten der γ -Strahler des kontaminierten Graphits während der Verbrennung nachvollziehen zu können wurde zusätzlich der Verbrennungsrückstand radiochemisch analysiert. Dazu wurde er in konz. Salzsäure gelöst und γ -spektrometrisch gemessen. In den Abbildungen E.11- E.12 sind die Aktivitäten der γ -Strahler vor und nach der Verbrennung der Proben dargestellt. Die Analyse der Rückstandslösung führt zu dem Ergebnis, dass die γ -Strahler (^{60}Co , $^{134,137}\text{Cs}$, $^{152,154,155}\text{Eu}$) nach der Verbrennung zu über 90% im Rückstand verbleiben.

Die Messunsicherheiten bei der Abschätzung des γ -Radionuklidinventars im Graphitpulver und nach der Verbrennung in der Rückstandslösung liegen zwischen 11% und 12% bei den Reflektorproben und 15% bei den Kugelabplatzungen.

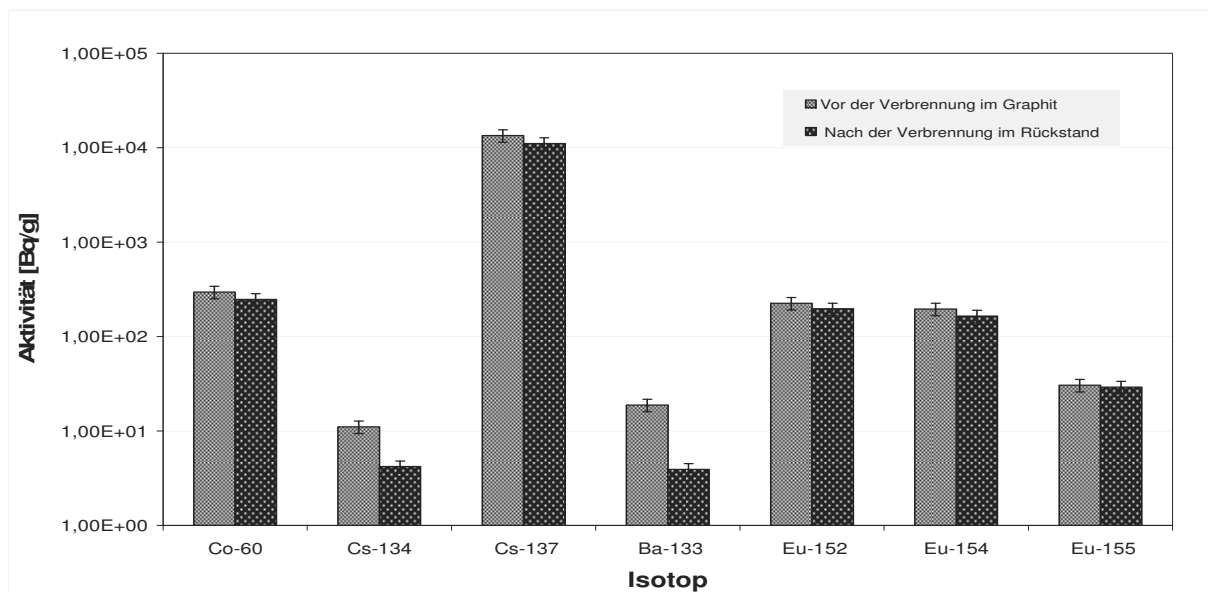


Abbildung E.11: Bilanzierung der γ -Strahler, Kugelabplatzungen

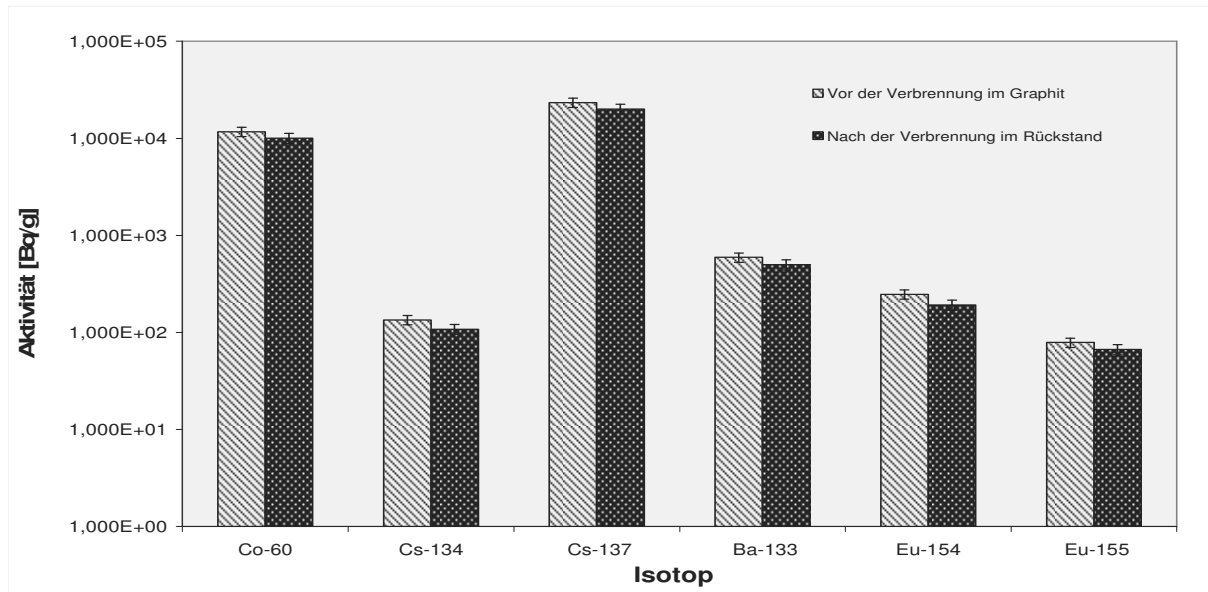


Abbildung E.12: Bilanzierung der γ -Strahler, Reflektor

Bei den Kugelabplatzungen handelt es sich um die Kernbrennstofffreie Zone der kugelförmigen Brennelemente. Die Gegenwart der Spaltprodukte in dieser Zone kann mit der Diffusion aus dem Kern durch defekte Hüllschichten der Coated Particles in die Matrix erklärt werden [7].

Der ^{60}Co -Gehalt ist auf Verunreinigungen im Graphit und auf den Transport der Metalloxide (metallische Einbauten im Reaktor) aus dem Reaktorcore zurückzuführen.

E.3.2 Merlin, thermische Säule-Proben

Aus zwei Bereichen des Merlingraphitblocks, einer mit einer niedrigen (Position 1) und einer mit einer hohen (Position 2) Aktivität wurden jeweils 14 Proben im Sauerstoff vollständig verbrannt.

In der Tabelle E-6 und E-7 sind die Ergebnisse für ^3H , ^{14}C , ^{55}Fe , ^{90}Sr , Gesamt- α und Gesamt- $\beta\gamma$ aus den zwei Probenzonen dargestellt.

Die ^{90}Sr , ^{55}Fe , Gesamt- α und Gesamt- $\beta\gamma$ wurden nach der Verbrennung aus der Rückstandslösung bestimmt. Das Bezugsdatum für Gesamt- α und Gesamt- $\beta\gamma$ ist der 01.08.2008. Die Gesamt- α und Gesamt- $\beta\gamma$ Messungen wurden mit einer Messzeit von 50000 s durchgeführt. Der Messfehler beträgt ca. $\pm 20\%$.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei beiden Chargen kein ^{90}Sr und keine, bzw. eine sehr niedrige α -Aktivität vorhanden ist.

Bei allen Graphitproben aus den beiden Probenzonen wurde ^{55}Fe nachgewiesen. In Vergleich ist die ^{55}Fe -Aktivität der Proben der Position 1, die näher der Neutronenquelle (P1-P4) war um

eine Größenordnung niedriger als den Proben der Position 2 (P2-P4), siehe Tabelle E-7 und E-8. Im Bereich der Position 2 wurde eine höhere Gesamtaktivität (Autoradiographie) nachgewiesen.

Der ^{14}C - und ^3H -Gehalt nimmt mit zunehmender Blocktiefe ab. Dieselbe Tendenz zeigt sich bei den Gesamt- $\beta\gamma$ Ergebnissen.

Tabelle E-7: Ergebnisse der ^3H , ^{14}C , ^{55}Fe , ^{90}Sr , Gesamt- α , Gesamt- $\beta\gamma$ Messungen; Position 1

Bezeichnung	Masse [g]	Entfernung [mm]	^3H [Bq/g]	^{14}C [Bq/g]	^{55}Fe [Bq/g]	^{90}Sr [Bq/g]	Gesamt - α [Bq/g]	Gesamt - β,γ [Bq/g]
P1-1	0,304	4,00	3,08E+03	5,10E+02	n.g	-	-	5,69E+02
P1-2	0,588	12,00	1,60E+03	4,47E+02	8,42E+01	-	5,10E-01	2,76E+02
P1-3	0,737	20,00	1,83E+03	4,31E+02	6,79E+01	-	-	2,55E+02
P1-4	1,005	32,00	2,84E+03	3,56E+02	1,09E+02	-	-	3,52E+02
P1-5	0,957	50,00	3,54E+03	3,79E+02	1,10E+02	-	2,09E-01	3,07E+02
P1-6	0,791	70,00	1,89E+03	2,69E+02	6,32E+01	n.g	-	1,62E+02
P1-7	1,323	94,00	2,04E+03	2,53E+02	6,42E+01	n.g	-	1,17E+02
P1-8	0,961	100,00	3,19E+03	2,98E+02	3,95E+01	-	1,04E-01	2,16E+02
P1-9	1,022	150,00	2,74E+03	2,57E+02	5,66E+01	-	-	1,89E+02
P1-10	1,013	200,00	1,76E+03	2,17E+02	3,75E+01	-	9,87E-02	9,97E+01
P1-13	1,025	250,00	1,54E+03	1,76E+02	1,36E+02	-	9,76E-02	1,00E+02
P1-14	1,080	300,00	1,30E+03	1,50E+02	2,96E+01	-	9,26E-02	9,07E+01
P1-15	0,719	323,00	1,34E+03	1,81E+02	5,56E+00	n.g	-	6,00E+01
P1-16	0,538	345,00	5,55E+02	3,35E+02	1,30E+01	n.g	-	5,12E+01

n. g. nicht gemessen

Tabelle E-8: Ergebnisse der ^3H , ^{14}C , ^{55}Fe , ^{90}Sr , Gesamt- α , Gesamt- $\beta\gamma$ Messungen; Position 2

Bezeichnung	Masse [g]	Entfernung [mm]	^3H [Bq/g]	^{14}C [Bq/g]	^{55}Fe [Bq/g]	^{90}Sr [Bq/g]	Gesamt - α [Bq/g]	Gesamt - β,γ [Bq/g]
P2-1	0,287	5,00	5,90E+03	8,28E+02	1,06E+02	-	1,40E-01	7,29E+02
P2-2	0,740	13,00	2,10E+03	5,50E+02	1,59E+02	-	-	5,47E+02
P2-3	0,737	22,00	2,51E+03	4,62E+02	1,56E+02	-	-	5,86E+02
P2-4	0,924	32,00	2,72E+03	4,09E+02	2,13E+02	-	-	5,21E+02
P2-5	0,957	50,00	3,54E+03	3,79E+02	1,10E+02	-	2,09E-01	4,12E+02
P2-6	0,806	70,00	2,97E+03	3,54E+02	1,13E+02	n.g.	-	3,03E+02
P2-7	0,798	95,00	2,17E+03	3,08E+02	8,15E+01	n.g	-	1,94E+02
P2-8	0,961	100,00	3,19E+03	2,98E+02	6,87E+01	-	1,04E-01	3,21E+02
P2-9	1,022	150,00	2,74E+03	2,57E+02	4,26E+01	-	-	2,87E+02
P2-10	1,013	200,00	1,76E+03	2,17E+02	2,55E+01	-	9,87E-02	1,98E+02
P2-13	1,025	250,00	1,54E+03	1,76E+02	1,20E+02	-	9,76E-02	1,98E+03
P2-14	1,080	300,00	1,30E+03	1,50E+02	3,06E+01	-	9,26E-02	1,75E+02
P2-15	1,012	325,00	4,31E+02	1,43E+02	2,08E+01	n.g.	-	5,21E+02
P2-16	0,431	345,00	7,13E+02	2,49E+02	9,28E+00	n.g.	-	2,64E+01

n. g. nicht gemessen

Die folgende Abbildung E.13 stellt das Vorkommen von ^{14}C innerhalb des Graphitblocks dar.

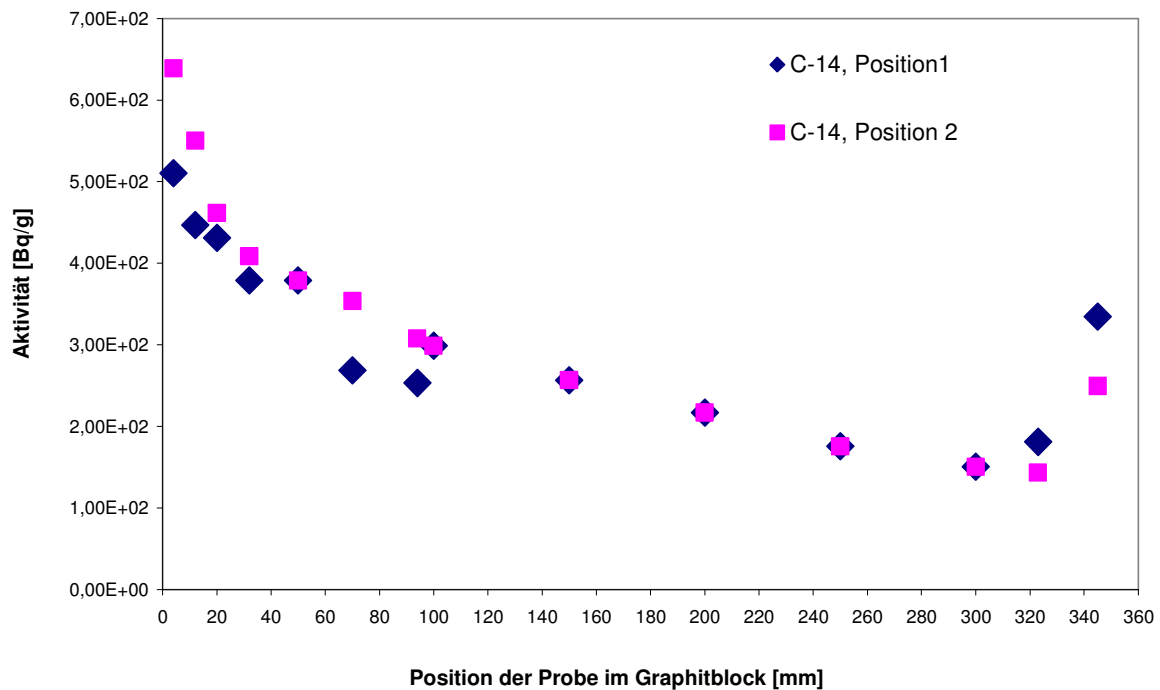


Abbildung E.13: Abhängigkeit des ^{14}C Gehalts von der Position der Probe im Graphitblock

Es ist zu erkennen dass die beiden Radionuklide, ^3H und ^{14}C inhomogen verteilt sind. Diese Ergebnisse wurden schon von [53] beobachtet.

Der oberflächennahe hohe ^{14}C -Gehalt bestätigt die Aussage über den Einfluss der ^{14}N -Verunreinigungen auf die ^{14}C Bildungsrate. Für die ^{14}C Entstehung sind die im Reaktor herrschende Bedingungen entscheidend. Die thermische Säule des Merlinreaktors wurde mit Luft umspült. Dies könnte zur N_2 Adsorption an der Graphitoberfläche und über eine $^{14}\text{N}(\text{n},\text{p})$ -Reaktion zu ^{14}C Entstehung führen.

In der Abbildung E.14 ist die Abhängigkeit des ^3H -Gehalts von der Position der Probe im Graphitblock dargestellt. Man erkennt, dass die ^3H -Aktivität am Rande des Graphitblocks am höchsten ist (die LSC-Messung ergab $3,18 \cdot 10^3$ Bq/g für die Position 1 und $5,9 \cdot 10^3$ Bq/g für die Position 2), und nimmt nach innen hin ab.

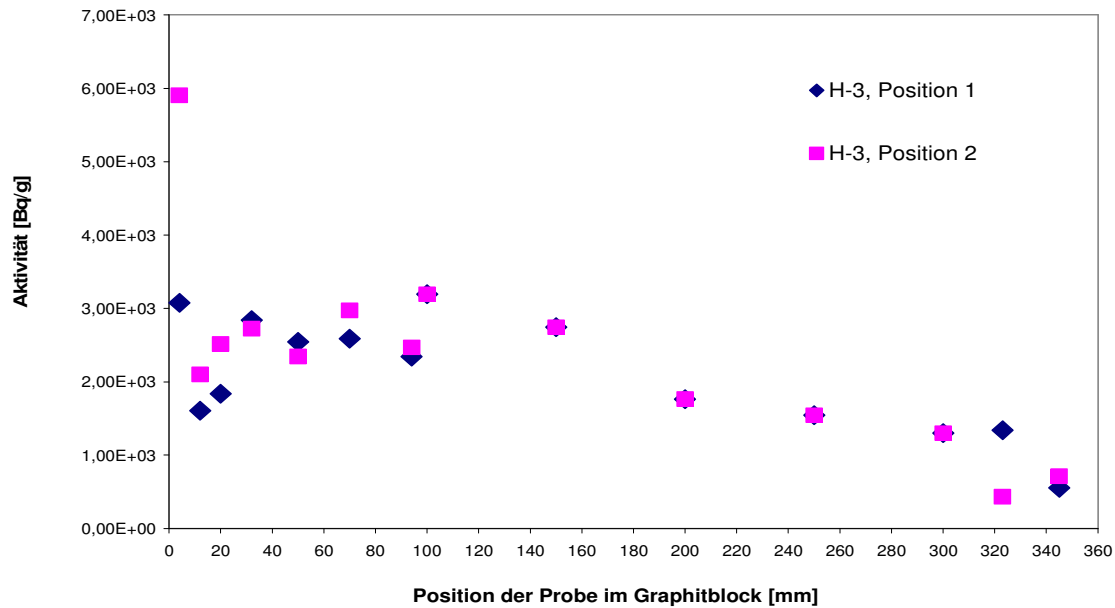


Abbildung E.14: Abhängigkeit des ^3H Gehalts von der Position der Probe im Graphitblock

Ähnliche ^{14}C -Profilmessungen wurden an den kugelförmigen AVR-Brennelemente von Schmidt [35] und Ziermann et al [67] durchgeführt. Es wurde dieselbe Tendenz wie beim Merlingraphit beobachtet. Die Abbildung E.15 zeigt einen charakteristischen ^{14}C -Konzentrationsverlauf längst eines Kugelquerschnitts. Demnach weist das Kugellinnere ein nahezu gerades ^{14}C -Profil auf. Die Oberflächenaktivität ist ca. 2- bis 3-mal höher als im Inneren der Kugel. Im Falle des AVR-Reaktors resultieren die hohen ^{14}C -Konzentrationen aus den Kühlgasverunreinigungen und zwar N_2 -Anteile im Heliumgas und deren Aktivierungsreaktionen.

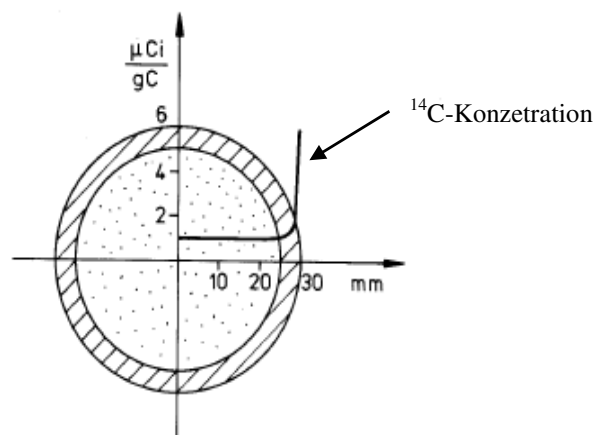


Abbildung E.15: ^{14}C -Profil eines karbidischen Brennelements [35]

E.4 Ergebnisse aus der thermischen Behandlung

Der Graphit enthält infolge der Neutronenbestrahlung an potentiell flüchtigen Radionukliden, ^3H und ^{14}C . Unter dem Aspekt der Endlagerung, bzw. Wiederaufbereitung sollten diese Nuklide aus den Graphitmaterialien entfernt werden.

Um die Freisetzung der Radionuklide, ^3H und ^{14}C während einer thermischen Behandlung zu untersuchen, wurden die Versuche in Inertgasatmosphäre (N_2), mit wasserdampfhaltiger Inertgasatmosphäre, und in Inertgasatmosphäre der max. 2 Vol % Sauerstoff zudosiert wurde durchgeführt. Die Experimente wurden bei 900 °C und 1280 °C durchgeführt. Die Versuche wurden mit aus dem AVR und Merlin stammenden Graphitproben ausgeführt.

E.4.1 Behandlung unter Inertgasatmosphäre, N_2 : Pyrolyse

E.4.1.1 ^3H Freisetzung

In der folgenden Abbildung E.16 sind die ^3H -Freisetzungsraten für AVR und Merlin Graphitproben während der Versuchsdauer in Inertgasatmosphäre aufgetragen. Die Versuche wurden mit einem Gasfluss von 15 L/h durchgeführt.

Während der ersten Minuten der 7-stündigen Behandlung in Inertgasatmosphäre wurde eine schnelle Tritiumfreisetzung beobachtet, die sich in der Kurvensteigung widerspiegelt. Dies deutet darauf hin, dass das während der Aktivierungsreaktionen entstandene Tritium bevorzugt an der Oberfläche verteilt war, oder schnell durch das Graphit durchdiffundiert. Nach kurzer Zeit wurde eine vollständige Tritiumfreisetzung mit Ausnahme der AVR-Reflektorprobe (R9) und den Kugelabplatzungen quantitativ erreicht.

Zwei Merlingraphitproben, die Bohrkernprobe (Stift 1) und die pulverförmige (M1) Probe wurden bei $T = 1280\text{ °C}$ untersucht. Unabhängig von der Probenart wurden die gleichen ^3H -Freisetzungsraten von ~97% und damit die höchsten in Inertgasatmosphäre beobachtet. Bei 900 °C sinkt die Tritiumfreisetzung für Merlingraphitproben um 12% ab. Die Tendenz der mit sinkender Temperatur rückläufigen ^3H -Freisetzung wurde schon von Podruzhina [13] in Argonatmosphäre beobachtet. Allerdings wurden niedrigere ^3H -Freisetzungsraten aufgezeichnet. Bei Podruzhina [13] wurde bei pulverförmigen Graphitproben bei 1060 °C und

einer Versuchsdauer von 15 Stunden 43% ^3H freigesetzt. Bei 960 °C und 9 h langem Versuch die ^3H -Freisetzungsraten bei 10%.

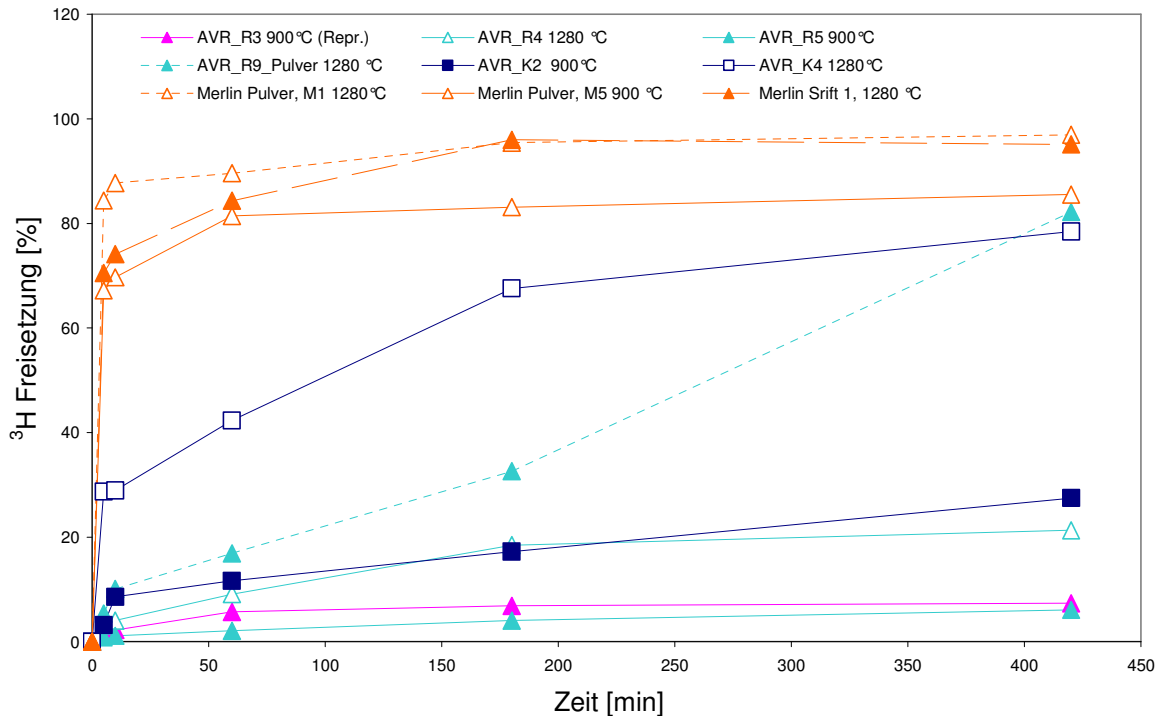


Abbildung E.16: ^3H -Freisetzung aus AVR und Merlin Graphitproben in Inertgasatmosphäre, N_2

Bei den AVR Kugelabplatzungen (K4) liegen die ^3H -Freisetzungsraten bei einer Temperatur von 1280 °C bei 80%. Mit niedrigerer Behandlungstemperatur, und zwar 900 °C nehmen die ^3H -Freisetzungsraten deutlich ab und liegen bei 27%.

Ähnliches Verhalten wurde bei den Graphitproben aus dem AVR-Reflektor beobachtet. Bei der pulverförmigen Probe (R9) wurde eine ^3H -Freisetzungsrates bei 1280 °C von über 80% erfasst. Ein wichtiges Merkmal ist hier die spezifische Oberfläche (BET) bzw. die Probenkörnung. Bei der pulverförmigen Graphitprobe (R9) mit $\text{BET} = 12,89 \text{ m}^2/\text{g}$ sind die ^3H -Freisetzungsraten um Faktor 3,6 höher als bei der grobkörnigen Probe (R4) mit $\text{BET} = 0,92 \text{ m}^2/\text{g}$. Bei niedriger Behandlungstemperatur, $T = 900 \text{ °C}$ nehmen die ^3H -Freisetzungsraten deutlich ab und liegen zwischen 6%-7,4%.

E.4.1.2 ^{14}C Freisetzung

In der Abbildung E.17 sind die ^{14}C -Freisetzungsraten für AVR und Merlin Graphitproben in Inertgasatmosphäre, N_2 bei einer Versuchsdauer von 7 Stunden abgebildet. Die Versuche wurden bei einem Gasfluss von 15 L/h durchgeführt.

Die höchste ^{14}C -Freisetzung ist bei den Abplatzungen der kugelförmigen Brennelemente, bei einer Temperatur von 1280 °C zu verzeichnen und liegt bei 28%. Bei einer Temperatur von 900 °C liegt sie bei 6%. Aus den Messungen geht hervor, dass nach 7 Stunden Behandlung bei 900 °C und 1280 °C noch kein Ende der Freisetzung erreicht wurden.

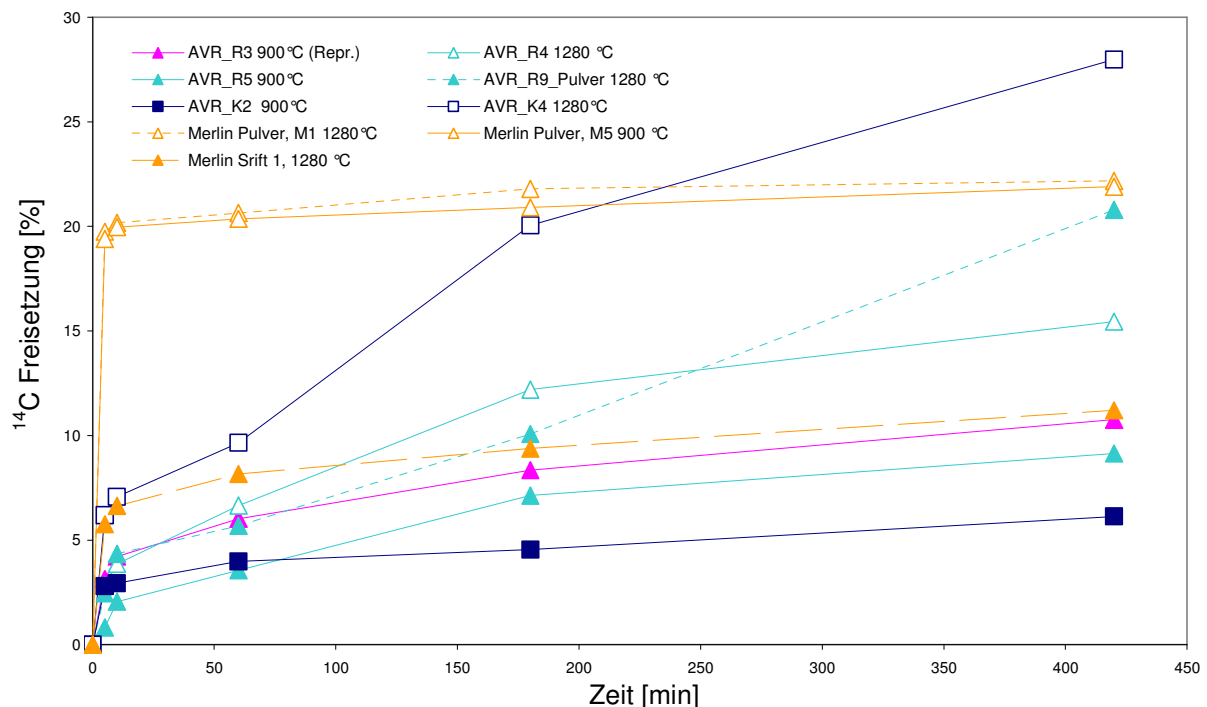


Abbildung E.17: ^{14}C -Freisetzung aus AVR und Merlin Graphitproben in Inertgasatmosphäre, N_2

Um den Einfluss der Versuchsdauer auf die ^{14}C -Freisetzung zu untersuchen wurde eine AVR-Graphitprobe/K3 (Kugelabplatzungen) einer längeren Behandlung unterzogen. Die Versuchsdauer betrug 15 Stunden bei $T = 900\text{ °C}$. Dabei stieg die ^{14}C -Freisetzung von 6% auf 8,4% an und war um einen Faktor 1,37 höher als bei der 7-stündigen Behandlung, (siehe Abbildung E.17). In Relation wurde beim längeren Versuch während der ersten 10 Minuten der Behandlung 15% mehr ^{14}C freigesetzt. Trotz längerer Versuchsdauer wurde das Freisetzungsende nicht erreicht.

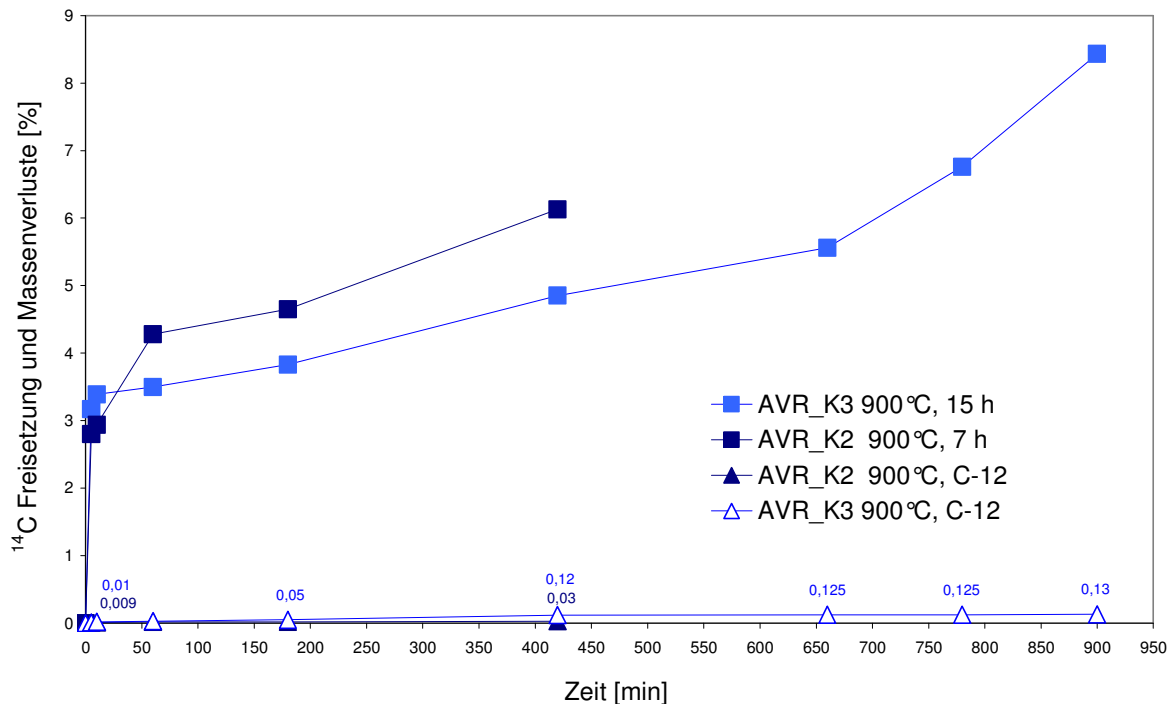


Abbildung E.18: ^{14}C -Freisetzung und Massenverluste für AVR Kugelabplatzungen unterschiedlicher Versuchsdauer in Inertgasatmosphäre, N_2

Hinsichtlich den AVR-Reflektorproben wurde die höchste Radiokarbonfreisetzung bei der pulverförmigen Probe (R9, $\text{BET} = 12,89 \text{ m}^2/\text{g}$), bei $1280 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet und liegt bei 21%. Im Falle der Graphitprobe (R4), die eine viel kleinere spezifische Oberfläche ($\text{BET} = 0,97 \text{ m}^2/\text{g}$) aufweist, nimmt die ^{14}C -Freisetzung dazu um 34% ab.

Unter dem Aspekt der Reproduzierbarkeit wurden zwei Graphitproben (R3, R5) mit vergleichbarer spezifischer Oberfläche ($1,05 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $1,24 \text{ m}^2/\text{g}$) bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ behandelt. Während des 7 h dauernden Versuchs wurden unterschiedliche ^{14}C -Freisetzungsraten von 10,7% und 7,2% ermittelt. Die Unterschiede bis 50% im ^{14}C Freisetzungsverhalten hängen möglicherweise mit der Wechselwirkung des Kohlenstoffs mit dem an der Graphitoberfläche absorbiertem Sauerstoff zusammen.

In dem Zeitraum von 7 Stunden wurden bei der R3-Probe $4,56\text{E}+03 \text{ Bq}$ ($2,78\text{E}-08 \text{ g}$) und bei der R5-Probe $3,07\text{E}+03 \text{ Bq}$ ($1,86\text{E}-08 \text{ g}$) des ^{14}C freigesetzt. Nach der anschließenden vollständigen Verbrennung wurde der ^{14}C Gehalt der R3- und R5-Graphitproben bestimmt und beträgt $3,79\text{E}+04 \text{ Bq}$ ($2,3\text{E}-07 \text{ g}$) bzw. $4,01\text{E}+04 \text{ Bq}$ ($2,43\text{E}-07 \text{ g}$).

Die Summe der ^{14}C Aktivitäten aus Verbrennung und Pyrolyse steht in einer guten Übereinstimmung mit den Werten, die bei der Verbrennung unter Sauerstoff bei den Reflektorproben erzielt wurden, siehe Tab.E-5, Kap. E.3.1.

Im Falle der pulverförmigen Merlingraphitproben (M1, M5) beobachtet man unabhängig von der Temperatur einen spontanen Anstieg in der ^{14}C Freisetzung. Das Reaktionsende wurde nach 10 Minuten erreicht und das ^{14}C zu 22% freigesetzt. Die beiden Merlinproben zeichnen sich durch eine viel größere spezifische Oberfläche ($6,66 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $7,25 \text{ m}^2/\text{g}$) als die der AVR-Graphitproben (siehe Tab. E-2, Kap. E.1.1) aus, was die schnelle ^{14}C -Freisetzung erklären könnte.

Bei dem Bohrkern (Stift 1), der bei 1280°C behandelt wurde, wurde das ^{14}C zu 11% freigesetzt und kein Freisetzungsende erreicht.

Ähnliche Untersuchungen wurden von Podrzhina [13] durchgeführt. Bei den pulverförmigen Merlinproben wurden bei 1060°C in Argonatmosphäre 20% ^{14}C freigesetzt und es wurde kein Freisetzungsende erreicht. Bei den Graphitstücken beobachtete Podrzhina [13] bei 870°C eine ^{14}C -Freisetzung von 4%.

Der Temperatureinfluss auf das Freisetzungsverhalten kann folgendermaßen erklärt werden: bei der Behandlung im Hochtemperaturbereich ($T > 900^\circ\text{C}$) wird primär der Grenzschichtdiffusionsbereich zur Reaktion veranlasst. Bei der Behandlung im Temperaturbereich von $500^\circ\text{C} < T < 900^\circ\text{C}$ wird jedoch der durch sogenannten Porendiffusionsbereich begünstigt [7].

Die Ergebnisse zeigen, dass die Behandlung im Grenzschichtdiffusionsbereich zu höheren ^{14}C Freisetzungsraten führt. Hiermit bestätigt sich die Aussage, dass ein signifikanter Teil des Radiokarbons auf den Oberflächen der Graphitkristalle oder im Binder sitzt [54]. Damit kann der Teil des Radiokarbons, der hauptsächlich aus der $^{14}\text{N} (n,p)^{14}\text{C}$ Reaktion [35] [7] entsteht, leichter abgesondert werden.

Generell wurde beobachtet, dass das ^{14}C anfangs bei einigen Proben schneller freigesetzt wird. Das kann auf der Tatsache beruhen, dass ein gewichtiger Teil des Radiokarbons die Oberflächen der Graphitkristalle besetzt. Dieser Teil des ^{14}C kann dann unter dem Temperatureinfluss aus dem Graphit leichter entfernt werden, da die chemischen Reaktionen bevorzugt im Grenzschichtdiffusionsbereich ablaufen.

Die ^{14}C -Aktivitätsangaben in der Inertgasatmosphäre und nach der vollständigen Verbrennung der behandelten Proben sind im Anhang, in der Tabelle H-5 zusammengetragen. Die Nuklidmassenberechnung erfolgte mit Hilfe des Programms Radiolabsmasher, Ver. 3.0. [1 Bq entspricht einer Masse an ^{14}C von $6,064188 \text{ E-}12 \text{ g}$ ($T_{1/2} = 2093000 \text{ t}$)].

E.4.1.2.1 Bestimmung der Korrosion

Während den Behandlungen wurde simultan die Analytik des entstehenden Gases mittels des Gasanalysators (MLT 2) durchgeführt. Bei 900 °C und 1280 °C wurde im Gasfluss anfänglich die Entwicklung von CO und CO₂ beobachtet. Die Entstehung der beiden Komponenten unter Inertgasatmosphäre kann mit dem an der Graphitoberfläche adsorbierten Sauerstoff begründet werden. Der Sauerstoff in einem mit Helium gekühlten Reaktor (AVR) kommt als Verunreinigung im Kühlgas vor oder dringt in den Reaktor während der Brennelementwechsel ein [67]. Es ist auch anzunehmen, dass eine gewisse Luftsättigung der Brennelemente während der Luftlagerung erfolgte. Dieser Effekt der CO/CO₂ Entwicklung wurde auch von Podrzhina [13] beobachtet.

In der Abbildung E.18 ist am Beispiel von AVR-Kugelabplatzungen, K2/900 °C die CO- und CO₂-Entwicklung in den ersten 35 Minuten dargestellt. Die höchste CO- und CO₂-Entstehung wurde während der ersten 10 Minuten bei allen untersuchten Proben detektiert. Anschließend fiel die CO- und CO₂-Konzentration wieder stark ab.

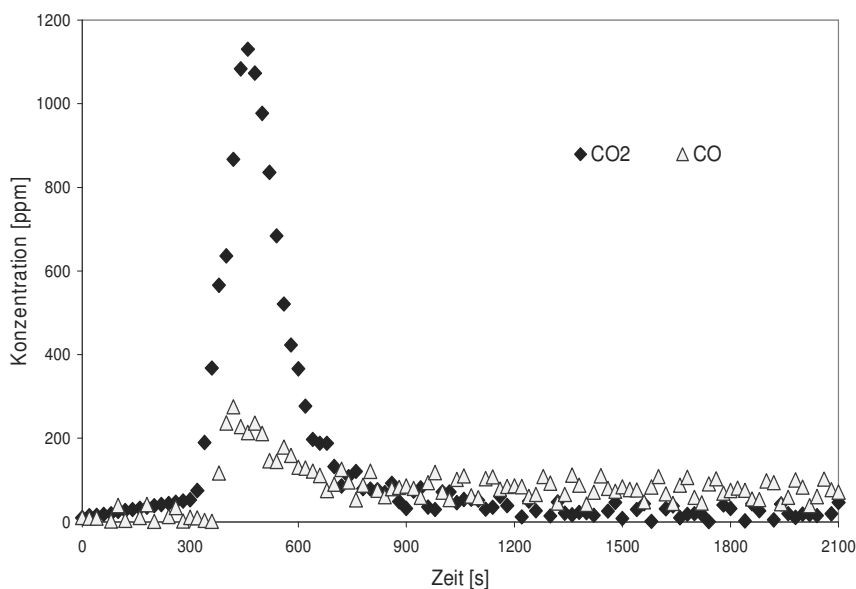


Abbildung E.19: CO und CO₂ Entstehung bei der Behandlung in N₂, bei 900°C/ AVR-Kugelabplatzungen, K2

In der Tabelle E-9 sind die CO/CO₂ Konzentrationen, die im Gasstrom während der Pyrolyse und nach der Verbrennung gemessen wurden, dargestellt.

Tabelle E-9: Entstehung des CO und CO₂ während der Pyrolyse und der Verbrennung

Probennummer	Behandlungstemperatur [°C]	CO+CO ₂ in N ₂ [ppm], §	CO+CO ₂ in O ₂ [ppm], §
R3	900	3,49E+00	5,21E+03
R5	900	7,97E+00	5,85E+03
R4	1280	8,75E+00	5,21E+03
R9	1280	1,34E+01	5,21E+03
K2	900	1,77E+00	6,17E+03
K3	900	1,63E+00	5,12E+03
K4	1280	1,37E+01	5,98E+03
M1	1280	6,65E+00	1,32E+04
M5	900	7,84E-01	9,56E+03
MS1	1280	4,33E+00	6,59E+04

Die CO bzw. CO₂ Konzentrationen [ppm] während der Behandlung in Inertgasatmosphäre sind erwartungsgemäß viel kleiner (um drei bzw. vier Größenordnungen) als bei der anschließenden Verbrennung in reiner Sauerstoffatmosphäre.

Anhand des entstehenden Kohlenmonoxids und Kohlendioxids wurde der Massenverlust der einzelnen Graphitproben nach der Behandlung wie folgend bestimmt:

$$m_{(C)} = A_{(ges.)} [s \text{ ppm}] * V [l/s] * m [g/mol] * V_m [l/mol] / 1000000 [ppm]$$

$A_{(ges.)} = \Sigma t_i * K_i \text{CO/CO}_2$ [s ppm], Fläche aus den CO/CO₂-Kurven;

$V = 15$ [l/h], Gasfluss

$m = 12,01$ [g/mol], Molare Masse des Kohlenstoffs

$V_m = 22,4$ [l/mol], molare Normvolumen des idealen Gases

1000000 [ppm], Umrechnungsfaktor

Die Massenverluste in Inertgasatmosphäre sind geringfügig und beschränken sich auf Werte zwischen 0,01% bei 900 °C für Merlin (M5,) bis 0,23% bei 1280 °C für den AVR-Reflektor (R9).

Am Beispiel der AVR Reflektorprobe (R3) beträgt der gesamte Massenverlust ($\Sigma C = {}^{12}\text{C} + {}^{14}\text{C}$) bei 900°C in N₂-Atmosphäre 2,00E-04 g (0,06%). Die ursprüngliche Masse der untersuchten AVR-Probe (R3) beträgt 0,316 g. Nach der vollständigen Behandlung

(Inertgasatmosphäre und Verbrennung) beträgt der Gesamtmassenverlust 0,293 g. Demzufolge wurden 93 % der anfänglichen Masse wiedergefunden, bzw. analytisch bestätigt.

Die AVR-Reflektorprobe (R4) wurde bei 1280 °C behandelt. Der Gesamtmassenverlust ($\Sigma C = {}^{12}C + {}^{14}C$) in N₂-Atmosphäre beziffert sich auf 4,92E-04 g, also 0,16% der anfänglichen Masse. Nach der vollständigen Behandlung (Inertgasatmosphäre und Verbrennung) ergibt der Gesamtmassenverlust 0,294 g. Die aus den CO- und CO₂-Kurven bestimmte Masse entspricht 93% des anfänglichen Gewichts, d.h. die Wiederfindung ist fast quantitativ. Die Abbildung E.19 stellt die zeitlich erfassten Massenverluste während der Pyrolyseprozesse (in N₂) dar.

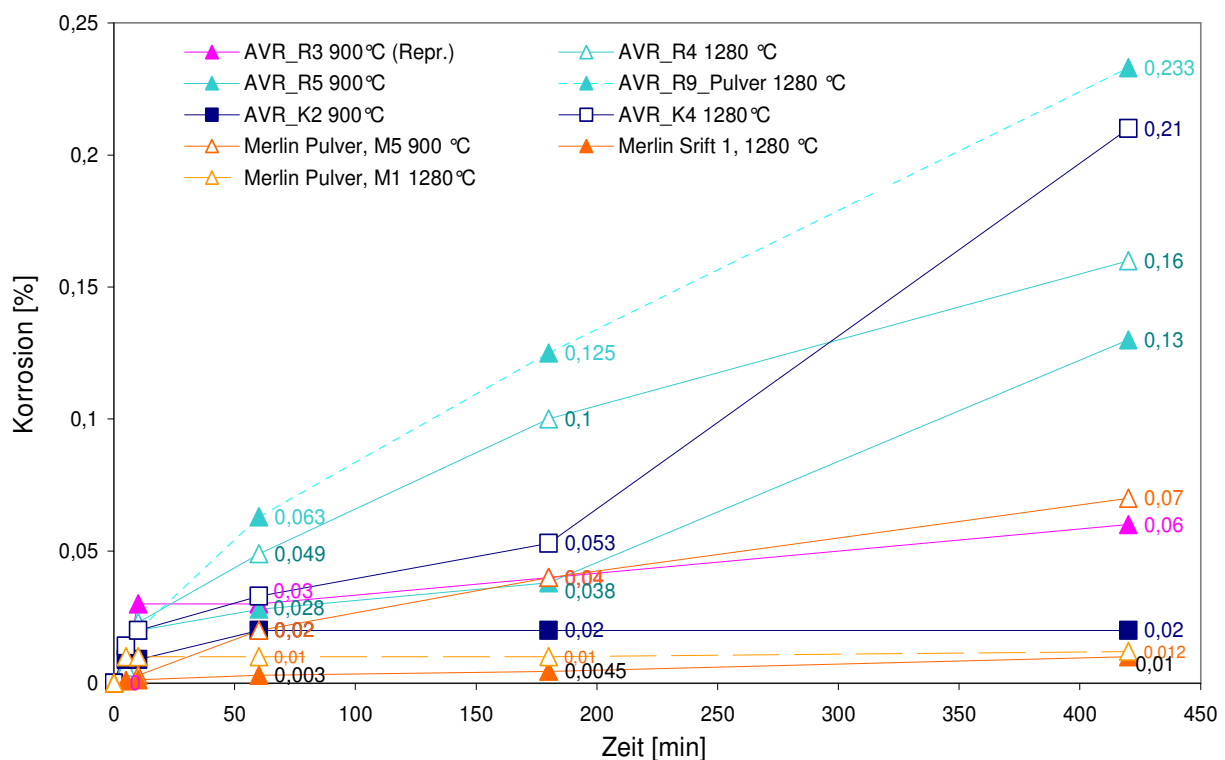


Abbildung E.20: Massenverlust der AVR und Merlin Graphitproben in Inertgasatmosphäre

Die geringfügigen Oxidationsraten des Graphits unter Inertgasbedingungen bestätigen die thermoanalytischen Messungen (DTA/TG) die zur Charakterisierung der Graphitmaterialien eingesetzt wurden, (siehe Kap. E.1.3).

Die detaillierten Angaben zu den Massenverlusten in Inertgasatmosphäre und nach der vollständigen Verbrennung der Proben sind in der Tabelle H-5 (Anhang) zusammengetragen.

E.4.2 Oxidation in Wasserdampf/Stickstoffatmosphäre

Als Oxidationsmittel wurde Wasserdampf verwendet. Es sollte der Einfluss dieses Oxidationsmediums auf das Freisetzungsverhalten des ^3H und ^{14}C , bzw. die Korrosionsgeschwindigkeit der Graphitproben untersucht werden.

Mit der Wasserdampfzugabe kann eine gezielte Graphitkorrosion durchgeführt werden. Durch das H_2O (g) wird zumindest ein Teil der geschlossenen Poren geöffnet und führt zu einem Entfernen des Teils des Radiokarbons, welches sich in diesen Poren befand.

E.4.2.1 ^3H Freisetzung

In der Abbildung E.21 ist die Tritiumfreisetzung bei den AVR und Merlin Graphitproben bei 900 °C und 1280 °C dargestellt. Die Messungen wurden in einer mit Wasserdampf/Stickstoffatmosphäre, bei einem Wasserdampfdruck von 6,5 kPa und bei einem Gasfluss von 15 L/h durchgeführt. Die Behandlungsdauer betrug 7 h.

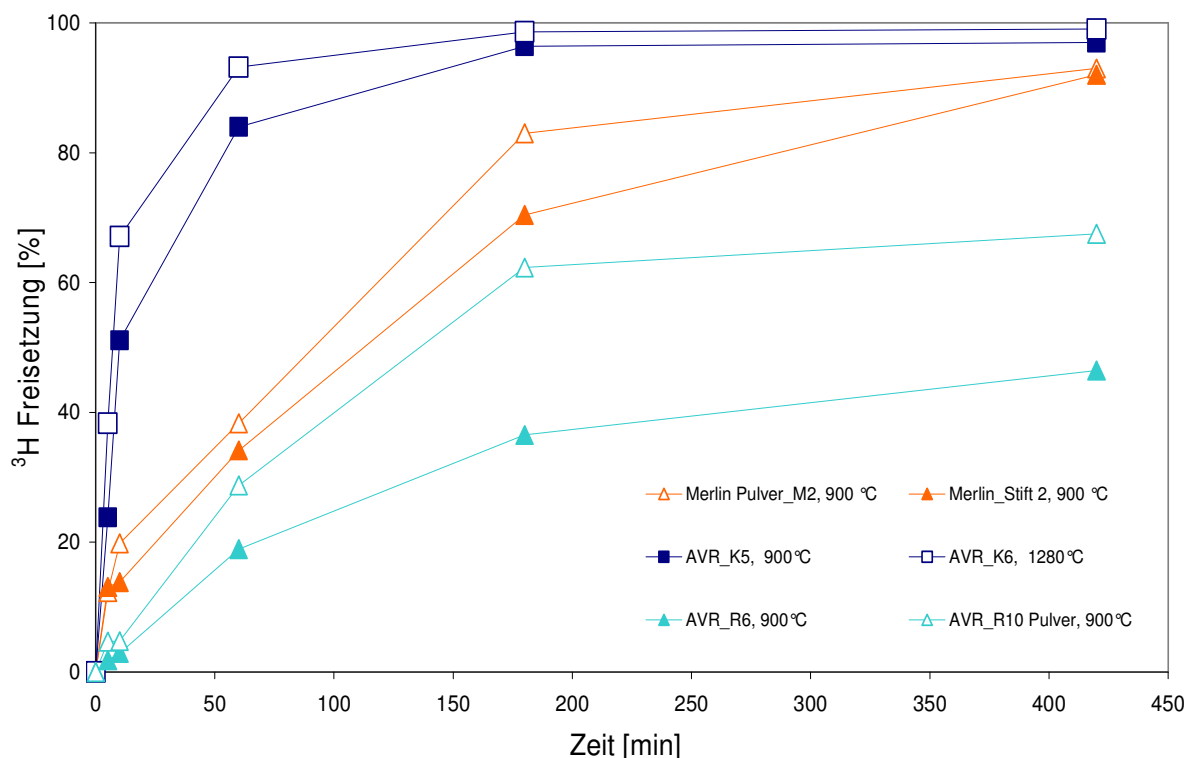


Abbildung E.21: ^3H -Freisetzung aus AVR und Merlin Graphitproben in oxidierender Wasserdampf/Stickstoffatmosphäre, 6,5 kPa

Die Versuche mit Wasserdampfzusatz haben zu höheren ^3H Freisetzungsraten im Vergleich mit den Experimenten in reiner trockener Inertgasatmosphäre, N_2 geführt.

Die höchsten Freisetzungsraten wurden bei den Abplatzungen der kugelförmigen AVR-Brennelemente ermittelt gefolgt von den Graphitproben aus der thermischen Säule/Merlin.

Bei den AVR-Kugelabplatzungen liegen die Freisetzungsraten bei 1280 °C und 900 °C bei 98% bzw. 93%. Im Falle der Merlinproben, unabhängig von Behandlungstemperatur und Beschaffenheit der Proben (Pulver, Bohrstifte), wurden bis zu 96% des gesamten Tritiuminventars freigesetzt. Im Gegensatz zu den Merlinproben wurde bei den AVR-Kugelabplatzungen das Reaktionsende erreicht.

Die Ergebnisse zur Tritiumfreisetzung für Merlingraphitproben stimmen trotz anderer Versuchsbedingungen mit den von Podruzhina [13] durchgeführten Experimenten überein. Podruzhina [13] konnte innerhalb von 8 h in einer Argonatmosphäre, bei 1060 °C, bei einem Wasserdampfdruck von 7,5 kPa und einem Gasfluss von 39,6 L/h bis zu 90% des Tritiums freisetzen. Bei 960 °C und einem viel niedrigeren Gasfluss, von 5 L/h liegen dagegen die Freisetzungsraten bei 25%.

Bei den untersuchten AVR-Reflektorproben liegen die ^3H Freisetzungsraten bei 900 °C bei 46% (R6) bzw. 67% (R10). Der Unterschied in den Freisetzungsraten resultiert wahrscheinlich aus der Beschaffenheit der beiden untersuchten Proben. Mit der steigenden spezifischen Oberfläche der Proben (R6: 1,18 m²/g; und R10: 13,89 m²/g) nimmt die ^3H Freisetzung zu.

Die hohen ^3H -Freisetzung bei den behandelten Proben hängt höchstwahrscheinlich mit der schnelleren Freisetzungskinetik in einer Wasserdampf/Stickstoffatmosphäre zusammen, die vermutlich durch den Isotopenaustausch T gegen H noch begünstigt wird [76].

E.4.2.2 ^{14}C Freisetzung

In der Abbildung E.22 ist das Verhalten der ^{14}C Freisetzung bei den AVR und Merlin Graphitproben bei 900 °C und 1280 °C dargestellt. Die Messungen wurden in einer Wasserdampf/Stickstoffatmosphäre, bei einem Wasserdampfdruck von 6,5 kPa und bei einem Gasfluss von 15 L/h durchgeführt. Die Behandlungsdauer betrug 7 h.

Die Versuche in Wasserdampf führten zu höheren ^{14}C Freisetzungsraten im Vergleich zu den Experimenten in trockener Inertgasatmosphäre, N₂.

Die höchsten Freisetzungsraten wurden für die Abplatzungen der kugelförmigen AVR-Brennelemente (K6) bei 1280 °C erzielt und liegen bei 92%. Dies macht $8,08\text{E}+02$ Bq ($4,90\text{E}-09$ g) des ^{14}C Gesamtinventars der Probe aus.

Bei 900°C wurden dagegen 70% ($1,42\text{E}+03$ Bq) des gesamten Radiokarboninventars ($2,02\text{E}+03$ Bq oder $1,22\text{E}-08$ g) der untersuchten Probe freigesetzt.

Im Falle der AVR-Reflektorproben wurden bei 900 °C zwei Proben unterschiedlicher Beschaffenheit, pulverförmig/R10 (BET ~ $13\text{ m}^2/\text{g}$) und Krümel/R6 (BET = $1,18\text{ m}^2/\text{g}$) untersucht. Trotz erheblicher Unterschiede bei der spezifischen Oberfläche wurden nur geringfügige Abweichungen in der ^{14}C Freisetzung beobachtet. Diese liegen bei 41% (R6) bzw. 45% (R10). Während der 7-stündigen Behandlung wurden bei der Probe-R6, mit $76\text{E}+04$ Bq ($1,07\text{E}-07$ g), d.h. 41% des ^{14}C Gesamtinventars der Probe freigesetzt. Die 45% bei der Probe-R10 entsprechen mit $2,19\text{E}+04$ Bq ($1,33\text{E}-07$ g) 45% des ^{14}C Gesamtinventars ($4,86\text{E}+04$ Bq).

Am Anfang der Behandlung wurde bei den AVR-Reflektorproben eine sehr langsame ^{14}C Freisetzung beobachtet, bis diese nach kurzer Zeit einen sehr steilen linearen Charakter annahm und damit auch kein Freisetzungssende erreichte. Aus dem Verlauf der ^{14}C Kurven kann abgeleitet werden, dass eine verlängerte Behandlungsdauer zu höheren Freisetzungsraten führen würde.

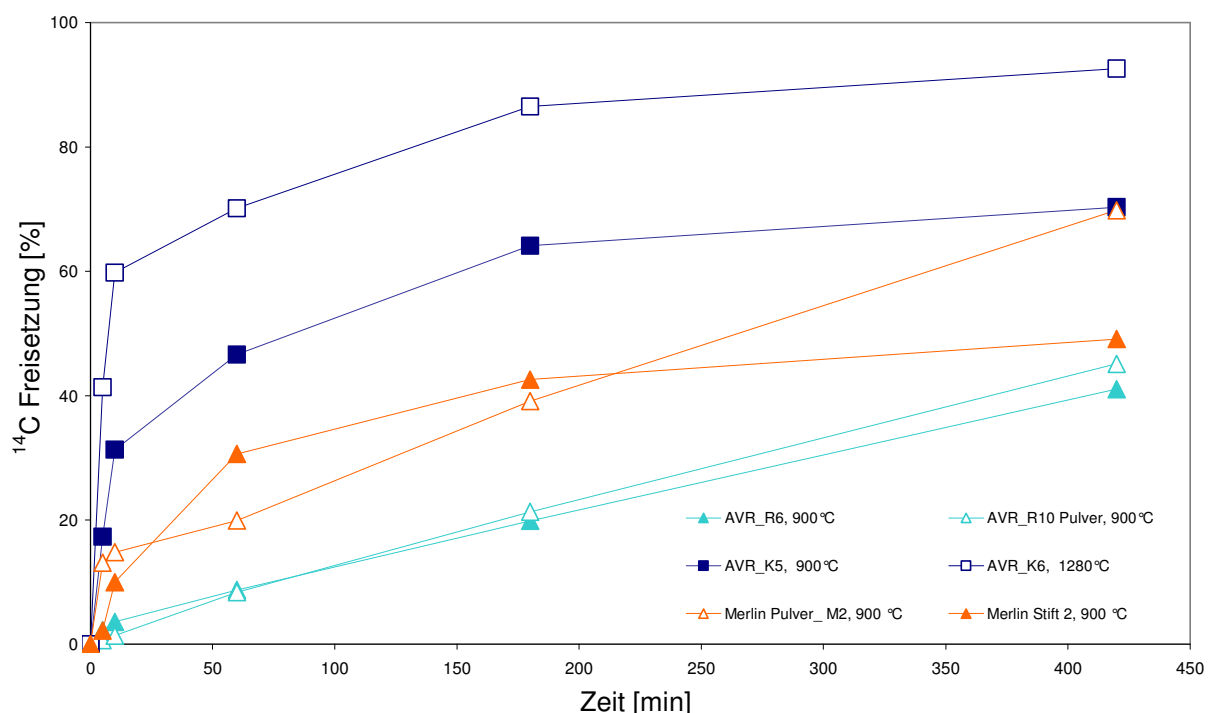


Abbildung E.22: ^{14}C -Freisetzung aus AVR und Merlin Graphitproben in oxidierender Wasserdampf/ Stickstoffatmosphäre, 6,5 kPa

Bei der pulverförmigen Merlinprobe (M2) nimmt die ^{14}C Freisetzungsentwicklung nach 10 Minuten einen ähnlichen Verlauf wie bei den AVR-Reflektorproben. Nach 7-stündiger Behandlung konnten bei 900 °C fast 70% ($2,22\text{E}+02$ Bq) des gesamten ^{14}C Inventars ausgetrieben werden. Die ^{14}C Aktivitäten, die nach der vollständigen Behandlung (Wasserdampfbehandlung und Verbrennung) ermittelt wurden liegen in einer guten Übereinstimmung mit den Werten, die bei der Verbrennungsanalyse der Merlinproben bestimmt wurden (siehe Tab.E-7, Kap. E.3.2).

Der Verlauf der ^{14}C -Freisetzung bei dem Merlin-Bohrkern (Stift 2) unterscheidet sich von dem der pulverförmigen Merlin-Probe, M2. Beim Merlin-Bohrkern (Stift 2) wurde anfangs das ^{14}C langsamer freigesetzt, bis nach 180 Minuten fast das Gleichgewicht erreicht war.

Die ^{14}C Aktivitätsangaben der einzelnen Proben sind im Anhang, in der Tabelle H-6 zusammengetragen.

Der hohe ^{14}C -Gehalt bzw. die hohen Freisetzungsraten lassen sich über die Stickstoffkonzentrationen im AVR-Reaktor erklären. Stickstoff kann in größerer Menge über Luft- und Steuergaseinbrüche in den Kühlgaskreislauf gelangen. Dabei spielt nicht nur der von Luft- und Steuergaseinbrüchen herrührende Stickstoff eine Rolle, sondern auch der durch den Herstellungsprozess mit frischen Brennelementen eingebrachte Anteil [67].

Die andere Quelle für Stickstoffverunreinigungen lieferten umfangreiche Messungen zur Neubestimmung der Stabbankkurve, die alle drei Jahre in der großen Abschaltpause beim AVR durchgeführt wurden [68]. Bei diesen Messungen wurde zunächst bei abgeschaltetem Reaktor die Wirksamkeit der Stabbank bei kaltem Reaktor gemessen. Der innere Reaktorbehälter wurde dazu, um die Stabbank vollständig ausfahren zu können, mit einer entsprechenden Menge des Stickstoffs mit einem Druck von 1 bar befüllt [69].

E.4.2.2.1 Bestimmung der Korrosion

In der Abbildung E.23 ist am Beispiel des AVR-Reflektors, R6/ 900 °C die CO/CO_2 Entwicklung während der ersten 80 Minuten der Behandlung in oxidierender Wasserdampfatmosphäre gezeigt. Sie zeigt einen anderen Verlauf als bei der Behandlung in Inertgasatmosphäre. Die höhere CO/CO_2 Entwicklung ergibt sich durch die oxidierenden Bedingungen.

CH_4 und H_2 konnten mittels Gasonline Analysators nicht detektiert werden, die Konzentrationen lagen unter der Nachweisgrenze.

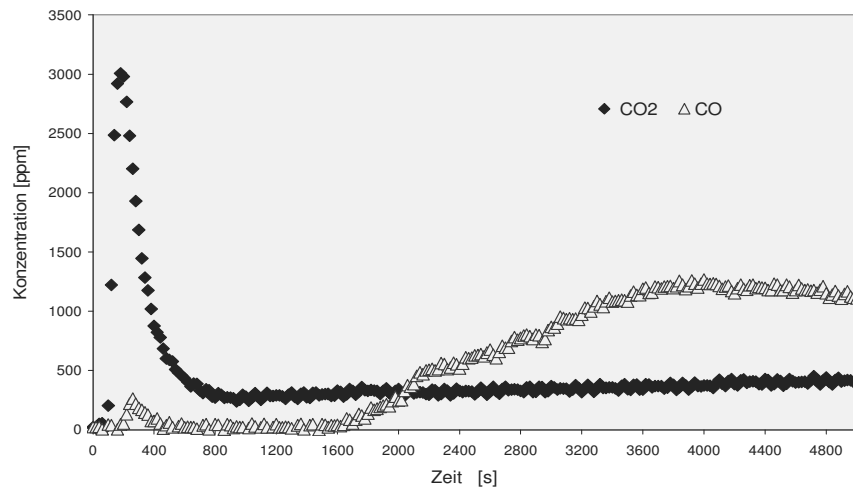


Abbildung E.23: CO und CO₂ Entstehung bei der Behandlung in N₂ + H₂O g, bei 900 °C/ AVR-Reflektor, R6

In der Tabelle E-10 sind die CO/CO₂-Konzentrationen, die während der partiellen Oxidation im Wasserdampf und nach anschließender vollständiger Verbrennung gemessen und berechnet wurden, dargestellt. Grundsätzlich wurden die Proben unter oxidierender Wasserdampfatmosphäre viel schneller als bei dem Pyrolyseprozess oxidiert. Anhand des entstehenden Kohlenmonoxids und Kohlendioxids wurde der Massenverlust der Graphitproben nach der Behandlung bestimmt.

Tabelle E-10: Entstehung des CO und CO₂ während der Behandlung in N₂/H₂O (g) und nach der Verbrennung

Probennummer	Behandlungstemperatur [°C]	CO+CO ₂ in N ₂ + H ₂ O _(g) [ppm], σ	CO+CO ₂ in O ₂ [ppm], σ
R6	900	4,22E+01	1,69E+04
R10	900	9,30E+01	2,00E+04
K5	900	7,87E+01	1,70E+04
K6	1280	3,62E+02	2,20E+04
M2	900	2,75E+02	4,55E+04
MS2	900	1,20E+01	2,39E+05

Die Massenverluste in H₂Og/N₂-Atmosphäre sind geringfügig (0,02% bis 5,38%). Im Vergleich mit der Matrixoxidation, die unter Inertgasatmosphäre hervorgerufen wurde, fallen diese jedoch höher aus. In der Abbildung E.24 ist der zeitabhängige Verlauf der Massenverluste unter Wasserdampf H₂Og dargestellt.

Die größte Korrosion der Matrix wurde bei 1280 °C für die Abplatzungen der kugelförmigen Brennelemente/K6 festgestellt. Den Berechnungen zufolge beziffert sich der Gesamtmassenverlust ($\Sigma C = {}^{12}C + {}^{14}C$) in oxidierender Wasserdampfatmosphäre auf 5,38% (2,03E-02 g). Nach der vollständigen Behandlung (Wasserdampf und Verbrennung) wurden 99% (0,374 g) der anfänglichen Masse wiedergefunden.

Bei 900°C wurden nur 1,5% (4,43E-03 g) der Probe korrodiert, siehe Tabelle H-6/ Anhang.

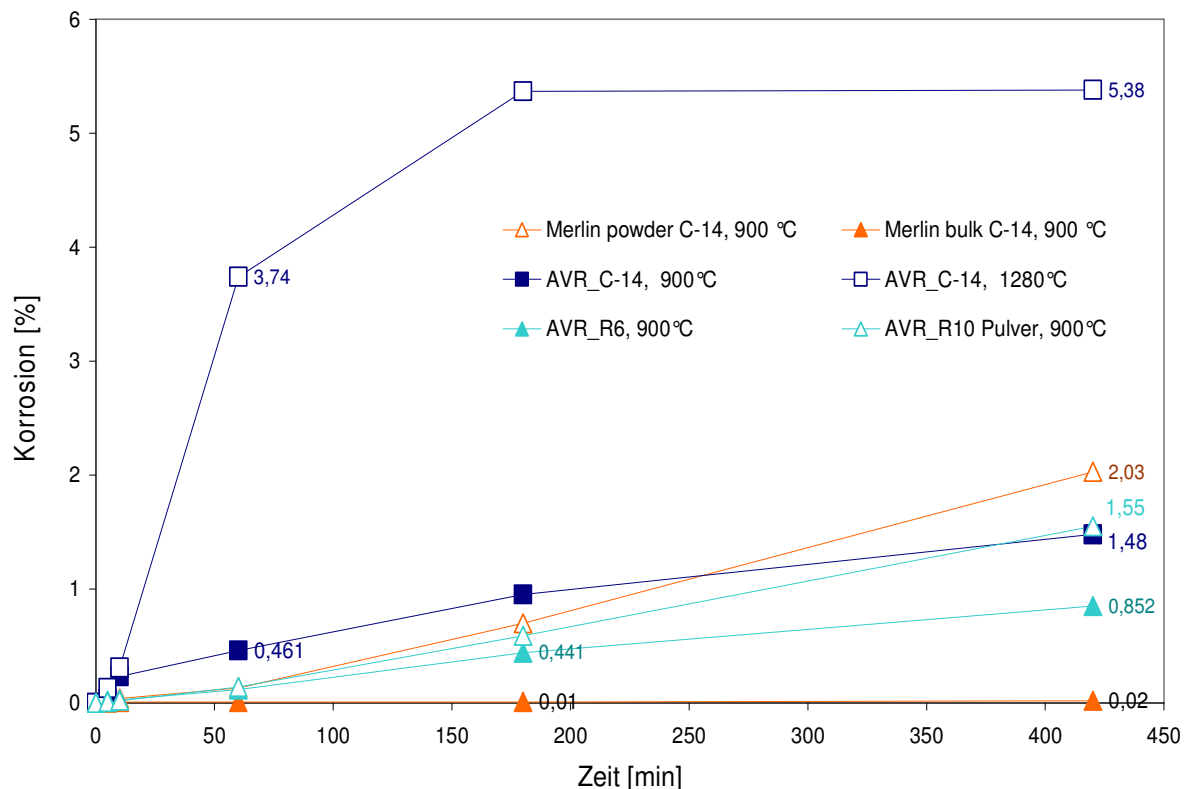


Abbildung E.24: Massenverluste der AVR und Merlin Graphitproben in oxidierender H₂O g/N₂-Atmosphäre

Für die zwei AVR-Reflektorproben R6 und R10 wurde bei 900 °C eine unterschiedliche Matrixkorrosion beobachtet. Die Ursache dafür ist die unterschiedliche spezifische Oberfläche der beiden Proben. Mit steigendem Pulverisierungsgrad (R10, BET ~ 13 m²/g) nimmt die Korrosion zu. Bei der Probe (R6) mit der kleineren spezifischen Oberfläche (1,18 m²/g) wurde eine Korrosion von 0,85% gemessen. Bei einer spezifischen Oberfläche von 13 m²/g wurden 1,55% der anfänglichen Masse korrodiert.

Der niedrigste Korrosionsgrad wurde bei dem Bohrkern aus dem Merlingraphitblock/MS2 bei einer Temperatur von 900 °C bestimmt. Der Massenverlust in Wasserdampfatmosphäre entspricht 6,73E-04 g, was 0,02% der Probenmasse (3,909 g) gleichkommt. Nach der

vollständigen Behandlung (Wasserdampf und Verbrennung) ergibt der Gesamtmassenverlust 3,845 g. Es wurden 98% der anfänglichen Masse wiedergefunden.

Bei der pulverförmigen Merlinprobe bei 900 °C wurden 2% (1,55E-02 g) der Masse korrodiert. Die Massenbilanz nach der vollständigen Behandlung ergab 97%.

Im Vergleich mit dem Bohrkern wurde bei der pulverförmigen Probe 100-mal mehr Graphitmatrix bei gleicher Temperatur korrodiert.

Ähnliche Experimente wurden von Podrzhina [13] in Argonatmosphäre, bei einem Wasserdampfdruck von 7,5 KPa und Gasfluss von 39,6 L/h durchgeführt. Bei 1060°C und 14 h Versuchsdauer wurden von Podrzhina [13] vergleichbare ^{14}C -Freisetzungen (65%) für pulverförmige Merlingraphitproben erzielt. Die Massenverluste liegen dagegen bei ~ 42% und sind damit 20-mal höher. Bei niedrigeren 960 °C konnte Podrzhina [13] innerhalb von 7 h in Argonatmosphäre bis zu 24% des ^{14}C mit vergleichbarem Massenverlust freisetzen.

E.4.3 Oxidation in mit Sauerstoff dotierter Inertgasatmosphäre

Als zweites Korrosionsmedium wurde Sauerstoff (bis zu 1,2 Vol. %) im Gemisch mit Stickstoff verwendet. Der Sauerstoff reagiert mit Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid, also zu flüchtigen Kohlenstoffverbindungen.

Die Umsetzung der Kohlenstoffverbindungen geschieht bereits bei Temperaturen von etwa 500 °C. Bei diesen Temperaturen kann Sauerstoff tief in das Porensystem eindringen, um die Kristalle der inneren Oberfläche partiell zu oxidieren. Bei höheren Temperaturen setzt hingegen eine starke Oxidation an der Außenseite des Graphits ein, da die Porendiffusion weniger stark durch die Temperaturerhöhung beschleunigt wird als die chemische Reaktion und es damit zu einer Verarmung am Korrosionssauerstoff im Inneren des Porensystems des zu behandelnden Graphits kommt.

E.4.3.1 ^3H Freisetzung

In der Abbildung E.25 ist die ^3H Freisetzung bei den AVR und Merlin Graphitproben bei 900 °C und 1230 °C dargestellt. Die Versuchsdauer betrug 3 h.

Trotz verkürzter Behandlungsdauer konnten hohe ^3H -Freisetzung erzielt werden. Im Vergleich mit den Experimenten in Wasserdampf/Stickstoffatmosphäre wurde jedoch eine bis zu 30% niedrigere ^3H -Freisetzung beobachtet.

Die höchste Freisetzung von 86% wurde bei der pulverförmigen Merlinprobe/M3 und 900°C beobachtet. Bei dem Merlin-Bohrkern (Stift 3) wurden bei 900 °C bis zu 17% weniger Tritium freigesetzt.

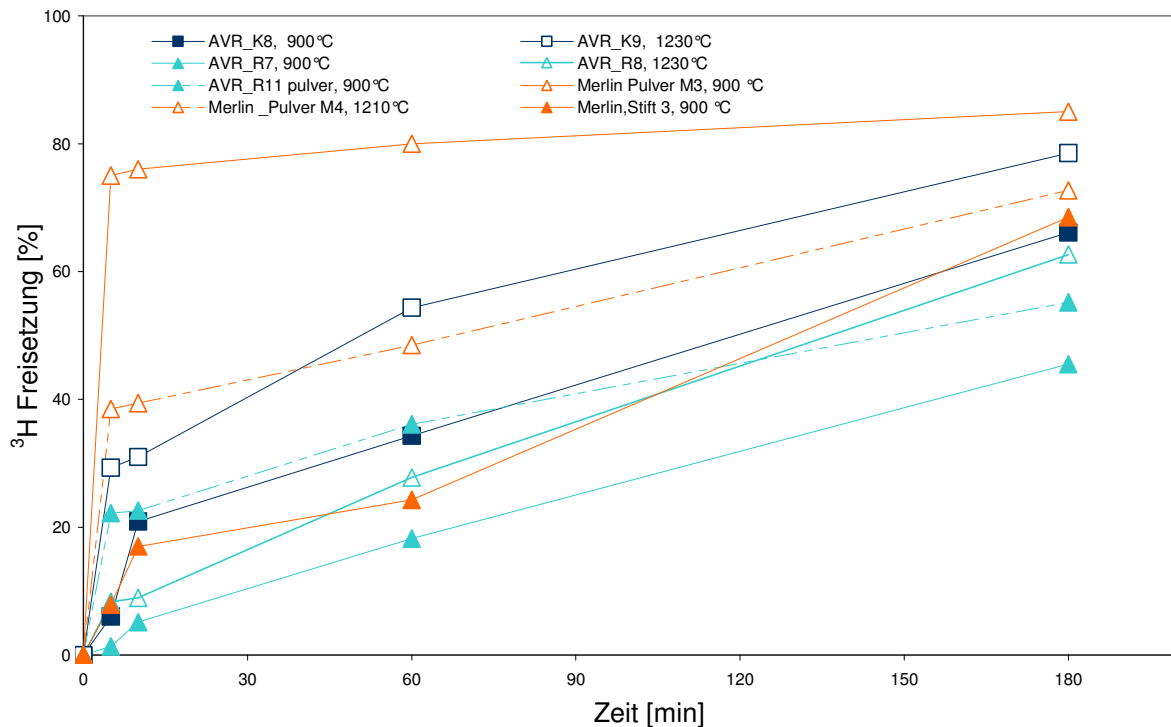


Abbildung E.25: ^3H -Freisetzung aus AVR und Merlin Graphitproben in mit O_2 -dotierter N_2 -Atmosphäre

Bei den Abplatzungen der kugelförmigen AVR-Brennelemente wurde ähnlich wie bei der Behandlung in Wasserdampf/Stickstoffatmosphäre bei höherer Temperatur mehr Tritium (78%) als bei 900°C (66%) freigesetzt.

Im Falle der AVR-Reflektorproben wurden bei 1230 °C 62% freigesetzt. Die niedrige Temperatur führt zur niedrigeren ^3H -Freisetzung. Hier, ähnlich wie bei der Behandlung in $\text{H}_2\text{Og}/\text{N}_2$ -Atmosphäre, spielt die spezifische Oberfläche (siehe Tab.E-2, Kap. E.1.1) eine entscheidende Rolle. Mit steigender spezifischer Oberfläche nimmt die ^3H -Freisetzung zu, und liegt bei 45% (R7) bzw. 55% (R11).

E.4.3.2 ^{14}C Freisetzung

In der Abbildung E.26 ist die ^{14}C -Freisetzung bei den AVR und Merlin Graphitproben bei 900 °C und 1230 °C dargestellt.

Trotz verkürzter Behandlungsdauer konnten bis zu 80% ^{14}C aus den einzelnen Proben freigesetzt werden. Die ^{14}C -Aktivitätsangaben der einzelnen Proben sind im Anhang, in der Tabelle H-7 zusammengetragen.

Bei der Behandlung in mit Sauerstoff dotierter N_2 -Atmosphäre wurde Anfangs eine schnelle Radiokarbonfreisetzung wie auch bei $\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}$ (g) und bei dem Pyrolyseprozess beobachtet. Dies beruht auf der Annahme, dass ein wesentlicher Teil des Radiokarbons an die Oberflächen der Graphitkristalle angelagert ist und unter dem Temperatureinfluss und durch die Zugabe der oxidierenden Medien von der Graphitoberfläche leichter entfernt werden kann [54].

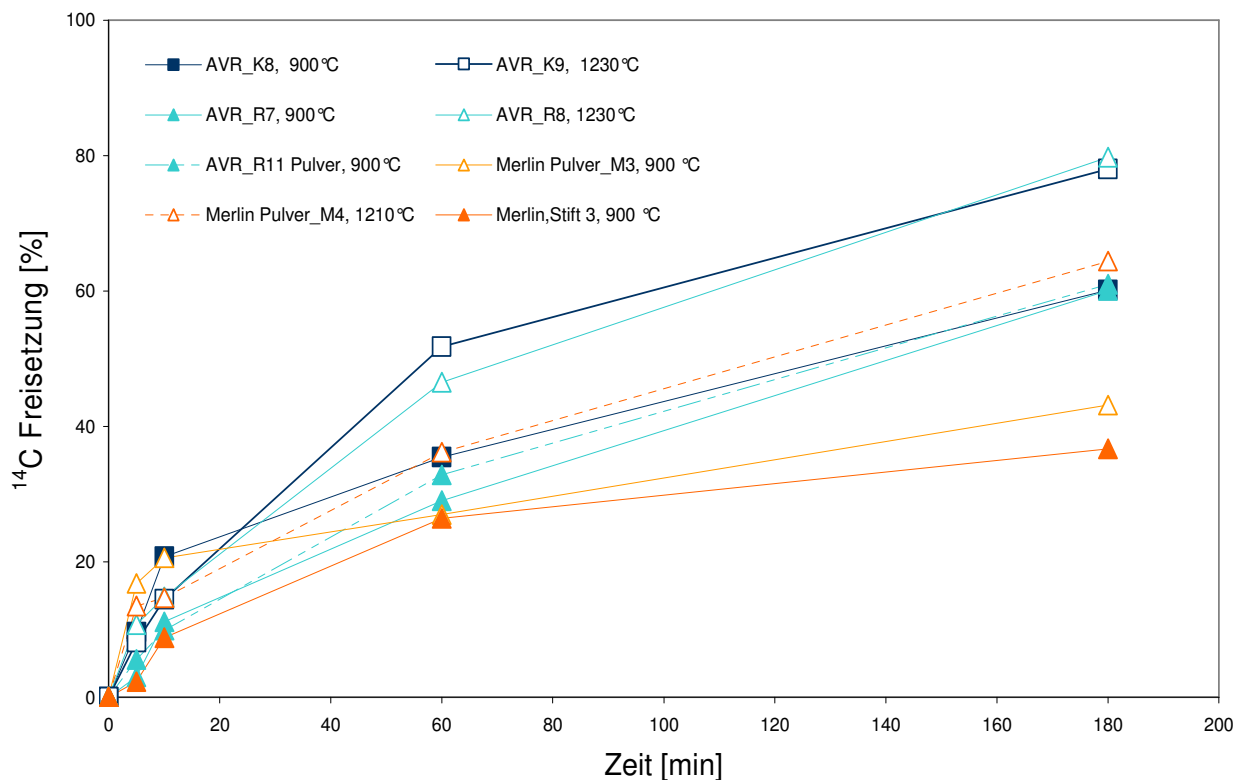


Abbildung E.26: ^{14}C -Freisetzung aus AVR und Merlin Graphitproben in mit O_2 -dotierter N_2 -Atmosphäre

Die höchsten Freisetzungsraten wurden bei den höheren Temperaturen, 1230 °C sowohl für die AVR-Reflektorproben als auch für die Abplatzungen der kugelförmigen AVR-Brennelemente festgestellt.

Bei dem AVR-Reflektor (R8) wurden bis 79% ($2,54\text{E}+04$ Bq oder $1,5\text{E}-07$ g) und bei den AVR-Kugelabplatzungen (K9) über 78% ($3,12\text{E}+03$ Bq oder $1,89\text{E}-08$ g) des gesamten ^{14}C Inventars der Proben freigesetzt.

Bei 900 °C wurden im Falle der AVR-Kugelabplatzungen (K8) über 62% ($1,12\text{E}+03$ Bq oder $6,09\text{E}-09$ g) des ^{14}C abgetrennt. Ähnlich verhalten sich die Reflektorproben.

Bei den Reflektorproben, anders als in Wasserdampf/Stickstoffatmosphäre (45%) und trotz erheblicher Unterschiede bei der spezifischen Oberfläche wurden gleiche ^{14}C Freisetzungsraten beobachtet. Diese liegen für beide Proben bei 61% (R7, R11).

Bei dem Merlin-Bohrkern (Stift 3) nimmt die ^{14}C Freisetzung bei 900 °C im Vergleich mit pulverförmigen Proben deutlich ab. Anfangs wurde das ^{14}C sehr schnell abgetrennt, aber nach 180 Minuten waren nur 36,7% ($5,92\text{E}+02$ Bq) des Gesamtinventars ($1,61\text{E}+03$ Bq) freigesetzt worden.

Bei der pulverförmigen Merlinprobe (M4) konnten nach 3-stündiger Behandlung bei 1230 °C 64% ($1,66\text{E}+02$ Bq) des gesamten ^{14}C Inventars ausgetrieben werden. Bei 900°C fällt die ^{14}C Freisetzung um den Faktor 1,4 auf 43% ab.

Hier wird deutlich, dass bei hohen Temperaturen eine starke Oxidation an der Außenseite der behandelten Graphitmaterialien einsetzt, da die Porendiffusion aufgrund der Temperaturerhöhung erst nicht eintritt, (vgl. Abb.C.3, Kap. C.1.2). Es kommt zu Verarmung des Sauerstoffs im Inneren des Graphits. Es finden keine Reaktionen im Inneren des Feststoffs statt, da das Korrosionsmedium direkt an der Oberfläche verbraucht wird [7]. Diese Oberflächenreaktion führt zu hohen ^{14}C -Freisetzung, da sich das ^{14}C aus der Aktivierungsreaktion $^{14}\text{N}(\text{n,p})^{14}\text{C}$ an der Oberfläche der Graphitkristalle angereichert hatte. Das haben die in dieser Arbeit durchgeführten Verbrennungen der Merlingraphitproben (siehe Kap.E.3.2) und die Arbeiten von Schmidt [35] und Takahashi et al [31] bestätigt.

E.4.3.2.1 Korrosion durch Oxidation

In der Abbildung E.27 ist am Beispiel einer pulverförmigen Merlinprobe, M3/900 °C die starke CO/CO₂-Entwicklung in den ersten 35 Minuten der Behandlung gezeigt. Die CO₂-Entwicklung unterscheidet sich von der in Stickstoff- bzw. in oxidierender Wasserdampfatmosphäre.

Die CO₂-Entwicklung wurde durch den kontinuierlichen Sauerstoffstrom, der als Korrosionsmedium diente, begünstigt.

CH₄ und H₂ konnten mittels Gasonline Analysators nicht detektiert werden, die Konzentrationen lagen unter der Nachweisgrenze.

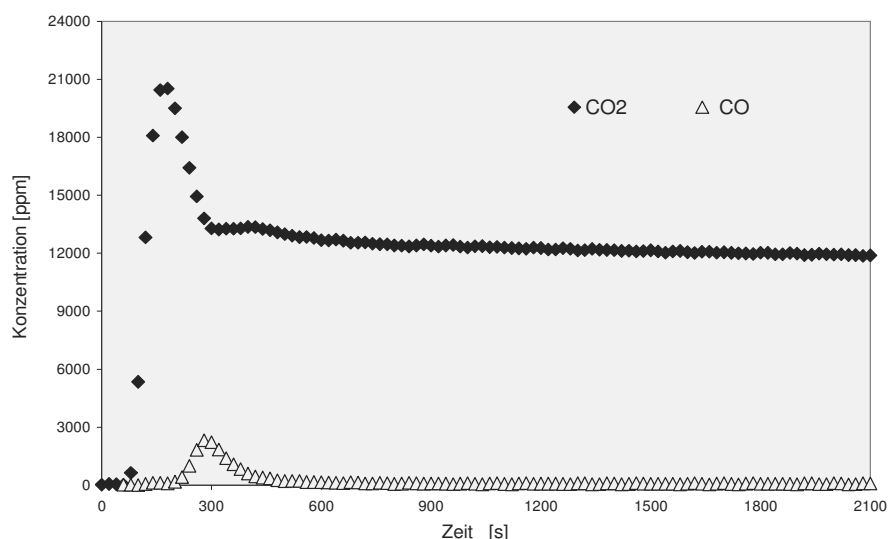


Abbildung E.27: CO und CO₂ Entstehung bei der Behandlung in N₂ + 1,1 % O₂, bei 900°C/ pulverförmige Merlinprobe, M3

In der Tabelle E-11 sind die CO/CO₂-Konzentrationen, die während der Behandlung in mit Sauerstoff dotierter Inertgasatmosphäre und nach anschließender vollständiger Verbrennung gemessen und berechnet wurden dargestellt.

Die Oxidation der Graphitmatrix in der mit Sauerstoff dotierten Atmosphäre ist mit der in der oxidierenden Wasserdampfatmosfera vergleichbar, verlief jedoch etwas schneller.

Tabelle E-11: Entstehung des CO und CO₂ während der partiellen Oxidation N₂ + O₂ und der Verbrennung

Probennummer	Behandlungstemperatur [°C]	CO+CO ₂ in N ₂ + O ₂ [ppm], σ	CO+CO ₂ in O ₂ [ppm], σ
R7	900	3,19E+02	3,17E+04
R8	1230	3,70E+02	2,45E+04
R11	900	4,32E+02	3,88E+04
K8	900	3,40E+02	3,65E+04
K9	1230	5,55E+02	5,33E+04
M3	900	5,86E+02	8,97E+04
M4	1230	6,40E+02	7,76E+04
MS3	900	7,31E+02	4,73E+05

In der Abbildung E.28 ist der zeitliche Verlauf der Matrixkorrosion in Sauerstoffdotiertem Medium dargestellt.

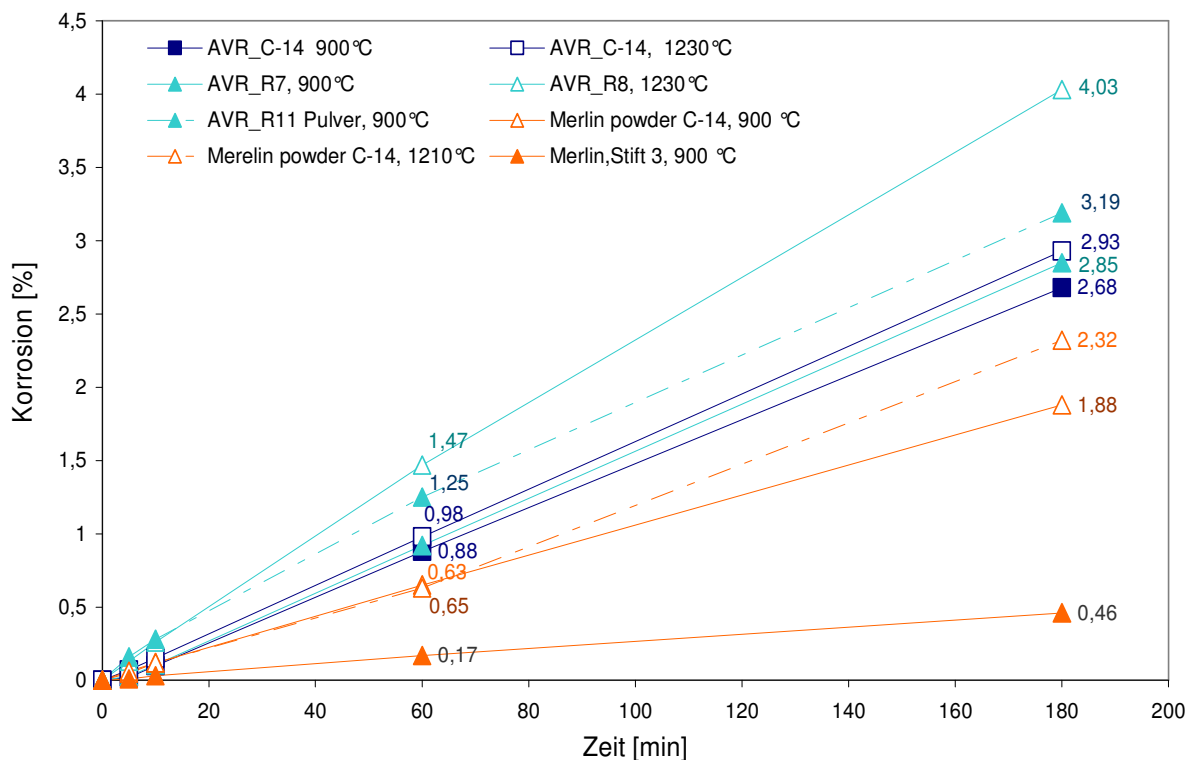


Abbildung E.28: Massenverluste der AVR und Merlin Graphitproben in O₂-dotierter Inertgasatmosphäre

Die höchste Oxidation der Graphitmatrix wurde bei 1230 °C für die AVR-Reflektorprobe/R8 festgestellt. Der Massenverlust beziffert sich ($\Sigma C = {}^{12}C + {}^{14}C$) auf 4,02%. Nach der vollständigen Behandlung wurden 93% der eingesetzten Masse (0,221 g) wiedergefunden. Bei den Proben, die unterschiedliche spezifische Oberfläche aufwiesen, wurden geringfügige Unterschiede bei der Matrixkorrosion festgestellt. Bei der pulverförmigen Probe, die höhere spezifische Oberfläche ($\sim 12,76 \text{ m}^2/\text{g}$) aufwies, wurden 3,19% ($1,04\text{E-}02 \text{ g}$) der Matrix korrodiert. Das sind 12% mehr als bei der Probe (R7) mit kleineren spezifischen Oberfläche ($1,39 \text{ m}^2/\text{g}$).

Bei 900 °C und 1230 °C wurden bei den Abplatzungen der kugelförmigen AVR-Brennelemente geringfügige Unterschiede in der Matrixkorrosion festgestellt. Bei 1230 °C (K9) wurden bis zu 3% ($1,34\text{E-}02 \text{ g}$) der Graphitmatrix (0,456 g) korrodiert. Bei 900 °C (K8) wurden 2,68% der Matrix (0,305 g) oxidiert. Die Massenbilanz nach der vollständigen Behandlung beträgt 97% bzw. 98%.

Die geringste Korrosion wurde bei $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, bei dem Merlin-Bohrkern/Stift 3 ermittelt, ähnlich wie in oxidierender Wasserdampfatosphäre. Der Massenverlust beziffert sich auf 0,46%. Nach der vollständigen Behandlung ($0,8\%\text{O}_2$ in N_2 und Verbrennung) beläuft sich der Gesamtmassenverlust auf 3,821 g und beträgt 98,7% der anfänglichen Masse.

Bei der pulverförmigen Merlinprobe (M3) und 900°C wurden 1,88% ($1,40\text{E-}02\text{ g}$) der ursprünglicher Masse korrodiert. Bei $1210\text{ }^{\circ}\text{C}$ steigt die ^{12}C -Korrosion (M4) geringfügig auf 2,32% an. Die Massenbilanz nach der vollständigen Behandlung für beide Proben liegt bei 97%.

Die Behandlung unter sauerstoffdotierter Atmosphäre nimmt keinen signifikanten Einfluss auf die Matrixkorrosion. Die ^{14}C -Freisetzung ist hoch und damit vergleichbar mit den Ergebnissen aus der Behandlung in wasserdampfhaltiger Atmosphäre.

E.4.4 Lufteinwirkung auf die in N_2 -Atmosphäre behandelten AVR-Abplatzungen

Es wurde eine Untersuchungsreihe, bei der eine Probe an der Luft exponiert wurde, durchgeführt. Es wurde untersucht, inwiefern sich dieses auf das Freisetzungsverhalten von ^3H und ^{14}C auswirkt. Zunächst wurden 0,638 g der AVR-Kugelabplatzungen (K7) eingewogen und anschließend bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ fünf Stunden lang in Inertgasatmosphäre bei einem Gasfluss von 15 L/h thermisch behandelt.

Nachher wurde der Ofen abgekühlt, die Probe herausgeholt und an der Luft (im Handschuhkasten) über Nacht stehen gelassen. Dies wurde innerhalb von vier Tagen viermal durchgeführt. Die Lösungen in den Waschflaschen wurden nach jeder Behandlung gegen neue ausgetauscht. Nach der viertägigen Behandlung wurde die Probe einer Verbrennung unterzogen um die Restoxidation zu bestimmen.

In der Tabelle E-12 ist die CO/CO_2 -Entwicklung nach jeder Luftexponierung und anschließenden thermischen Behandlung und der Verbrennung in reiner Sauerstoffatmosphäre dargestellt. Die CO/CO_2 -Entstehung ist trotz zusätzlicher „Lufteinwirkung“ vergleichbar mit der Behandlung unter Inertgasbedingungen ohne Vorbehandlung.

Tabelle E-12: CO/CO₂ Entwicklung während der Behandlungen und der vollständigen Verbrennung

Probenummer	CO+CO ₂ in N ₂ [ppm] σ
1 Tag	6,48E+00
2 Tag	6,03E+00
3 Tag	4,57E+00
4 Tag	4,45E+00
Verbrennung (O ₂)	3,81E+04

Die CO- bzw. CO₂-Konzentrationen während der Behandlung in Inertgasatmosphäre sind um vier Größenordnungen kleiner als bei der anschließenden Verbrennung in reiner Sauerstoffatmosphäre. Die CO/CO₂ Entwicklung ist in der Abbildung E.29 dargestellt.

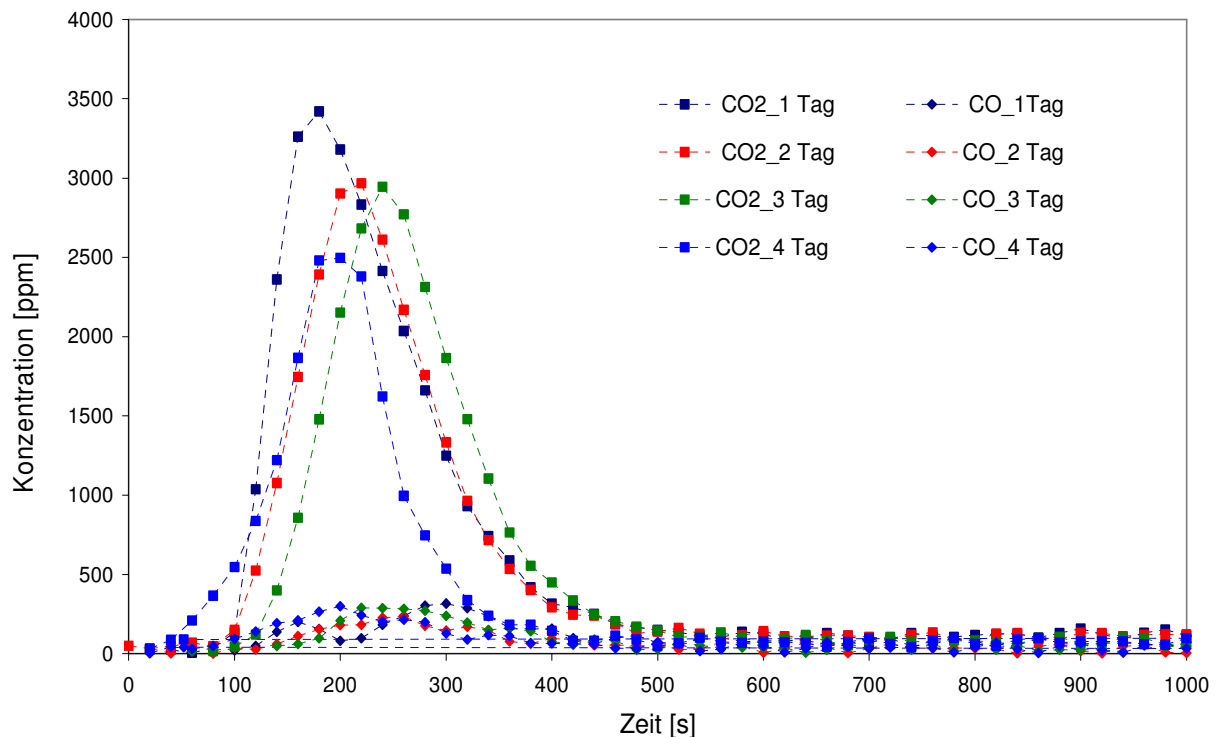


Abbildung E.29: : CO und CO₂ Entstehung bei der Behandlung in N₂ bei 900°C/AVR-Abplatzungen, K

In der nachfolgenden Abbildung E.30 ist die ¹⁴C-Freisetzung bei der oben beschriebenen Behandlung abgebildet. Während der ersten Behandlung in Inertgasatmosphäre wurde ¹⁴C zu über 12% [2,96E+02Bq] freigesetzt. Die Graphitprobe wurde nach einer 5-stündigen Behandlung zu 0,04% (2,60E-04g) korrodiert.

Nach der 20-stündigen Exponierung der Probe an der Luft und erneuter Behandlung in Inertgasatmosphäre nahm die ¹⁴C-Freisetzung ab und betrug 9,8% (2,36E+02Bq) des gesamten

Radiokarboninventars der untersuchten Probe. Die Korrosion der Graphitmatrix machte, wie bei dem ersten Versuch 0,04% ($2,42\text{E}-04\text{g}$) aus. Bei den folgenden Behandlungen wurde eine weitere ^{14}C -Freisetzung bei einer geringfügigen Matrixkorrosion festgestellt. Die ^{14}C -Freisetzung betrug bei der dritten bzw. vierten Behandlung 7,8% ($1,83\text{E}+02\text{ Bq}$) bzw. 6% ($1,32\text{E}+02\text{ Bq}$). Die Korrosion der ^{12}C -Graphitmatrix wurde auf jeweils 0,03% bestimmt.

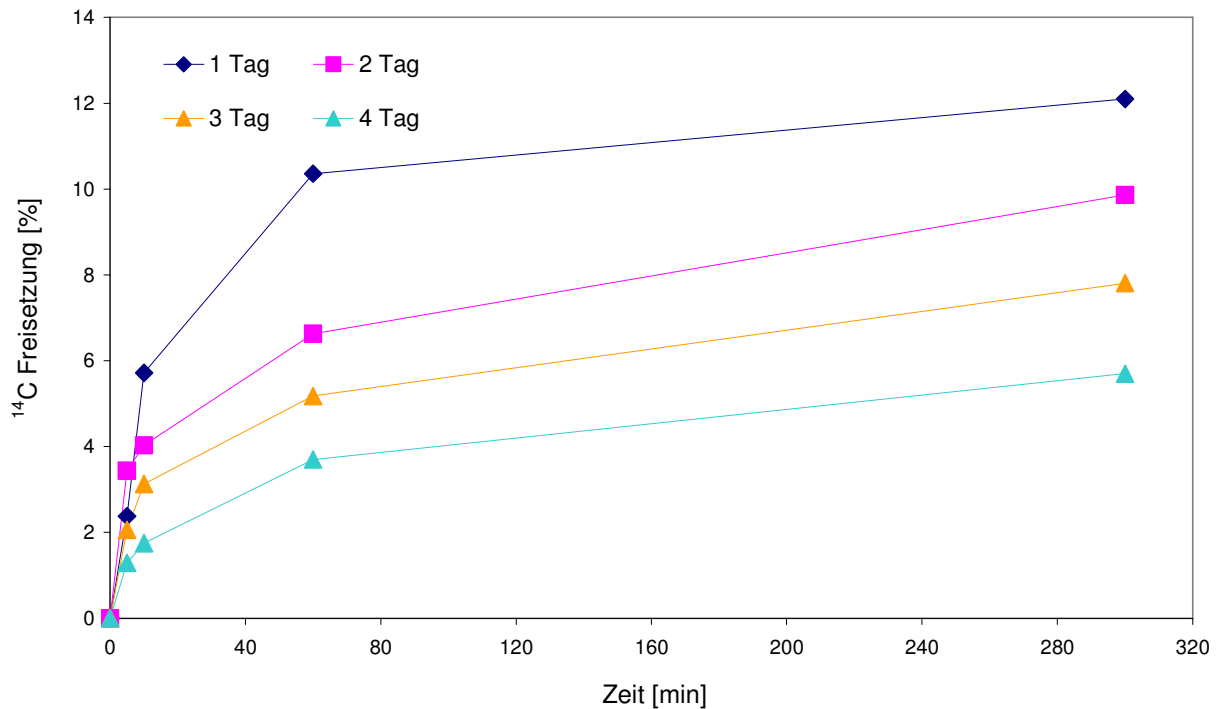


Abbildung E.30: ^{14}C -Freisetzung für die AVR Graphitprobe in Inertgasatmosphäre, nach der Lufteinwirkung

Wie in der Abb. E.30 zu erkennen ist, wurden unter Inertgasbedingungen und nach zusätzlicher „Lufteinwirkung“ jeweils beträchtliche ^{14}C -Dekontaminationsraten erreicht. Dieses an der Oberfläche gebundene ^{14}C ist leichter auszugasen (12% am ersten Tag). Die nachfolgenden Behandlungen haben zu der weiteren ^{14}C -Freisetzung beigetragen, was mit der Freisetzungskinetik aus den Poren begründet werden könnte.

Der aus der Luft adsorbierte Sauerstoff reagiert mit dem Kohlenstoff bei hoher Temperatur unter Inertgasbedingungen zu CO/CO_2 , was in der Abb. E.29 deutlich wird. Es ist offensichtlich, dass der an der Graphitoberfläche aus der Luft adsorbierte Sauerstoff die ^{14}C -Freisetzung begünstigt, ohne signifikant den ^{12}C -Graphit anzugreifen. Man kann schlussfolgern, dass die unter Inertgasbedingungen durchgeführten Untersuchungen zur ^{14}C -Freisetzung chemisch gesteuert sind. Das bedeutet, es erfolgt keine Pyrolyse.

Der Frage der ungewöhnlichen selektiven ^{14}C -Oxidation in Graphitmaterialien muss nachgegangen werden. Eine Hypothese: das ^{14}C kommt nicht in elementarer Form im Graphitkristallit vor, sondern als leicht oxidierbare Kohlenstoffverbindung ($\text{CN}=\text{CN}$).

Unter diesen Bedingungen wurde die Probe (K7) zu insgesamt 0,14% korrodiert, dies macht einen Massenverlust von $8,65\text{E-}04$ g aus. Die nach vier Tagen bestimmte ^{14}C -Freisetzung beträgt 35% des gesamten ^{14}C Inventars der Probe.

Im Bezug auf die Matrixkorrosion sind diese Ergebnisse mit dem aus der 15-stündigen Behandlung der AVR-Kugelabplatzungen (K3) vergleichbar. Die Probe wurde bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ und ohne Abkühlung des Ofens bzw. „Lufteinwirkung“ durchgeführt. Hier wurde die Graphitmatrix zu 0,13% korrodiert und eine ^{14}C -Freisetzungsrage von 8,4% bestimmt.

Ein ähnliches Verhalten wurde bei der ^3H -Freisetzung beobachtet. In der Abbildung E.31 ist die ^3H -Freisetzung in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

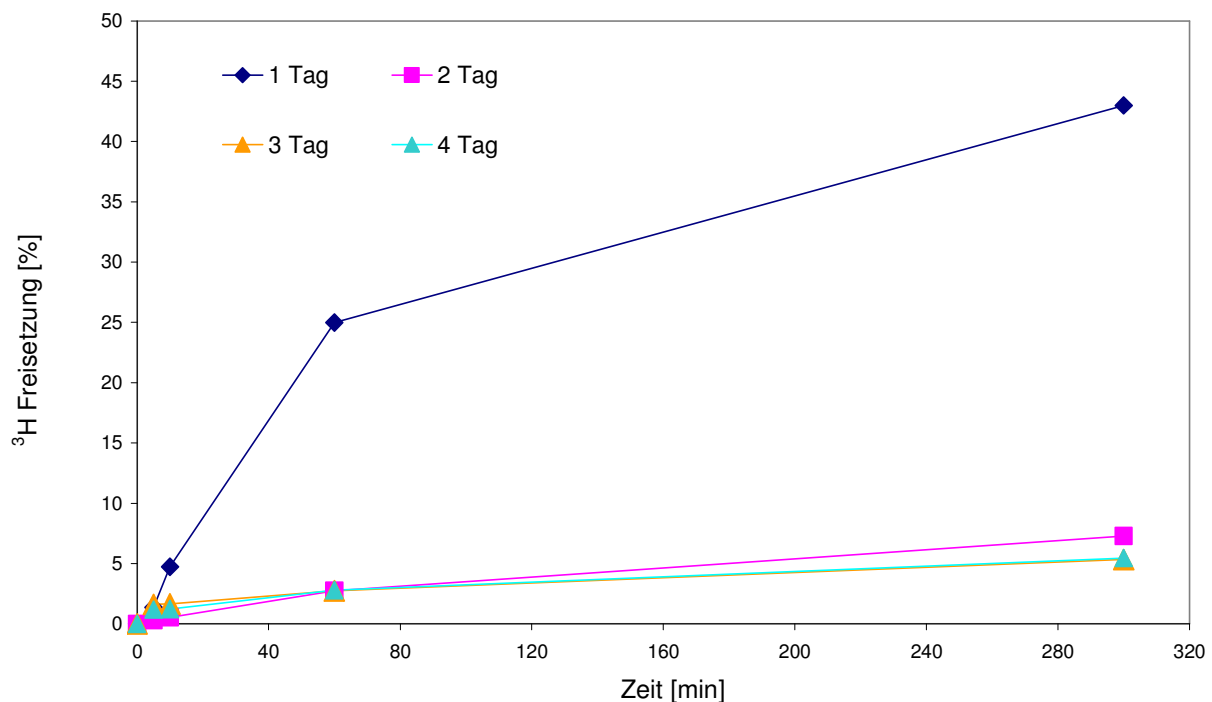


Abbildung E.31: ^3H -Freisetzung für die AVR Graphitprobe in Inertgasatmosphäre, nach der Luftenwirkung

Wie aus der obigen Abbildung zu erkennen ist wurden am ersten Behandlungstag 43% ^3H freigesetzt. Nach der 20-stündigen Exponierung der Probe an der Luft und erneuter Behandlung nahm die ^3H -Freisetzung deutlich ab und lag am zweiten Behandlungstag bei 7,3%. Mit weiteren Behandlungen nahm die ^3H -Freisetzung weiter, aber geringfügig ab und lag bei 5%.

Dieser Behandlungsschritt zeigte, dass trotz Sauerstoffzufuhr die ^3H -Freisetzung nicht beeinflusst wurde bzw. beendet war.

F Resümee und Ausblick

Beim Rückbau des Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktors (AVR) in Jülich und des Thoriumhochtemperaturreaktor (THTR) in Hamm-Üntrop fallen ca. 1000 Mg Graphit zur Entsorgung an. Aus den Hochtemperaturreaktoren fallen zusätzlich bei deren Betrieb auch noch ca. 1 Million kugelförmiger Brennelemente an, die zu über 90% aus Graphit bestehen.

Das Volumen der graphithaltigen Materialien ist vergleichsweise groß gegenüber dem Radionuklidinventar und ist als schwach radioaktiver, nicht wärmeentwickelnder Abfall zu klassifizieren. Da die Entsorgungskosten volumenbezogen sind, würde eine zusätzliche Volumenreduktion zu einer erheblichen Einsparung führen.

Gleichzeitig ist das ^{14}C -Inventar dieser Graphitabfälle so hoch, dass über 90% des Gesamteinlagerungsinventars des Endlagers Konrad, vorgesehen für nicht wärmeentwickelnde Abfälle ausgeschöpft würde. Das Langzeitrisiko des Endlagers wird durch die langlebigen Radionuklide bestimmt. Somit ist dort eine direkte Endlagerung dieser Abfälle ohne Abtrennung dieser Nuklide unvorteilhaft.

Das Radiokarbon stellt wegen seiner langen Halbwertszeit von 5730 a und der Biokompatibilität ein Problem für die obengenannten HTR-Abfälle dar und verlangt besondere Sicherheitsvorkehrungen.

Das Radiokarbon ist das radioaktive Isotop ^{14}C des Kohlenstoffs, es entsteht in Kernreaktoren in geringen Mengen als Spaltprodukt oder durch Aktivierungsreaktionen. ^{14}C entsteht neben der Aktivierung von ^{13}C (σ 0,0009 barn) und ^{17}O (σ (n, α) 0,235), hauptsächlich aus der Aktivierung von Stickstoff (^{14}N) in einer n, p-Reaktion mit einer Wirkungsquerschnitt von 1,81 barn. Stickstoff tritt als Verunreinigung bei Herstellungsprozess des Graphits oder gasförmig in den Poren des Graphits und im Kühlmittel auf.

In der vorliegenden Arbeit wurde als Basis für die Dekontamination eine partielle Oxidation der Graphitoberfläche untersucht. Da es erwiesen scheint, dass das Radiokarbon sich bevorzugt in den oberflächen nahen Bereichen anlagert, war es das Ziel dieser Arbeit den ^{14}C -Anteil des Graphits soweit zu dekontaminieren, dass er nicht endgelagert werden muss oder zumindest für neue kerntechnische Anwendungen eingesetzt werden kann.

In dieser Arbeit wurde das Freisetzungsverhalten von Tritium und ^{14}C während einer thermischen Behandlung der unterschiedlichen Reaktorgraphite untersucht. Die Abplatzungen der kugelförmigen Brennelemente und Reflektorproben stammen aus dem AVR-Reaktor und der Graphitblock aus der thermischen Säule des Forschungsreaktors Merlin.

Die Versuche zur thermischen Behandlung wurden unter Inertgas (N_2), in einer Wasserdampf/Stickstoffatmosphäre und in mit Sauerstoff (max. 1,2 Vol-%) dotierter Stickstoffatmosphäre, in einem Temperaturbereich von 900 °C und 1280 °C durchgeführt.

Tritium entsteht hauptsächlich aus der Aktivierung des Lithiums (${}^6Li(n,\alpha){}^3H$), das als Verunreinigung im Matrixgraphit der Brennelemente, im Moderatorgraphit und in Reflektorgraphit vorliegt. Das Lithium ist an den Basisflächen und zwischen den Korngrenzen lokalisiert. Deswegen kann es leicht bei hohen Temperaturen aus den Graphitstrukturen diffundieren. Die 3H -Freisetzung hängt von den gewählten Versuchsbedingungen und dem Graphittyp ab. Die höchsten 3H -Freisetzungsraten wurden bei Merlin-Graphitproben beobachtet. Sowohl bei den Behandlungen unter Inertgasatmosphäre als auch in der Wasserdampf/Stickstoffatmosphäre wurde ca. 90% des 3H -Inventars freigesetzt. Die Beschaffenheit der Proben (pulverförmig, Bohrkerne) beeinflusst die 3H -Freisetzung nicht. Unter sauerstoffoxidierenden Bedingungen wurde niedrigere 3H -Freisetzung beobachtet. Die niedrigsten 3H -Freisetzungsraten wurden bei jeder Versuchsreihe bei den AVR-Reflektorproben aufgezeichnet.

Im Bezug auf das ${}^{14}C$ -Verhalten haben die thermischen Behandlungen unter Inertgasbedingungen zu niedrigen Freisetzungen geführt. Die höchste ${}^{14}C$ -Freisetzung unter Inertgasatmosphäre wurde bei hoher Temperatur, 1280 °C bei den kugelförmigen Abplatzungen der AVR-Brennelemente festgestellt und beträgt 28%. Es wurde auch beobachtet, dass eine längere Behandlungsdauer die ${}^{14}C$ -Freisetzung positiv beeinflusst. Bei 900 °C und einer 7-stündiger Behandlung wurde 6% des ${}^{14}C$ freigesetzt und bei 15-stündiger Behandlung bis zu 8,5%. Im Falle der AVR-Reflektorproben wurde die ${}^{14}C$ -Freisetzung durch die größere spezifische Oberfläche positiv beeinflusst.

Positiv auf die ${}^{14}C$ -Freisetzung wirkt sich ebenfalls die Lufterfüllung der Graphitproben aus. Hierbei wurden insgesamt nach viermal wiederholter Behandlung bis zu 36% des ${}^{14}C$ freigesetzt, bei einer Matrixkorrosion von nur 0,14%.

Bei den pulverförmigen Merlin-Graphitproben wurde unabhängig von der Behandlungstemperatur ${}^{14}C$ zu über 22% freigesetzt. Bei den Kompaktproben (Bohrkerne) nimmt die ${}^{14}C$ -Freisetzung im Vergleich zu den pulverförmigen Proben um den Faktor 2 ab.

Die Korrosion der Matrix unter Inertgasbedingungen ist vernachlässigbar und liegt zwischen 0,01% und 0,23%.

Weitere Untersuchungen wurden unter milden oxidierenden Bedingungen durchgeführt. Es wurden solche Korrosionsmedien eingesetzt, die mit Kohlenstoff reagieren und in der Lage sind, das oberflächennah gebundene Radiokarbon in gasförmige Reaktionsprodukte zu überführen. Die Menge des Korrosionsmediums wurde so gewählt, dass es gerade ausreicht um den gewünschten Korrosionsgrad beim thermischen Behandeln zu erreichen.

Das thermische Verfahren unter wasserdampfoxidierenden Bedingungen hat sich als sehr effektiv in Bezug auf die ^{14}C -Freisetzung erwiesen. Bei den kugelförmigen Abplatzungen der AVR-Brennelemente und bei einer Temperatur von 1280 °C wurde die Graphitmatrix zu über 90% dekontaminiert. Bei 900 °C liegt die ^{14}C -Freisetzung um 30% niedriger. Im Falle der AVR-Reflektorproben, die deutlich unterschiedliche spezifische Oberflächen aufwiesen (1,18 m²/g und ~13 m²/g), wurden keine großen Unterschiede in ^{14}C -Freisetzung bei gleicher Behandlungstemperatur (900 °C) beobachtet.

Hinsichtlich der Merlin-Graphite hat die Probenform einen Einfluss auf die ^{14}C -Freisetzung. Bei pulverförmigen Proben, die bei 900 °C behandelt wurden, lag die ^{14}C -Freisetzung bei 70% jedoch die der Bohrkerne um 20% niedriger. Diese Tendenz, der abnehmenden ^{14}C -Freisetzung bei den Merlinproben verschiedener Art wurde auch unter Inertgasbedingungen und in mit Sauerstoff dotierter Inertgasatmosphäre beobachtet.

Die Korrosionsraten in Wasserdampf/Stickstoffatmosphäre sind geringfügig und liegen im Bereich von 0,02% (Merlin Stift) bis 5,4% (AVR-Abplatzungen).

Sehr zufriedenstellende Ergebnisse zur ^{14}C -Freisetzung wurden während der thermischen Behandlung unter oxidierenden (Wasserdampf/Stickstoff und Sauerstoff dotierter Stickstoff) Bedingungen beobachtet. Das Prinzip des Verfahrens beruht auf der selektiven Oxidation des Graphits, aufgrund der ^{14}C -Anreicherung in den oberflächennahen Bereichen des Graphits, die bevorzugt oxidiert werden.

Die Temperatur spielt eine entscheidende Rolle bei der ^{14}C -Freisetzung. Dies wurde bei den kugelförmigen Abplatzungen der AVR-Brennelemente und den AVR-Reflektorproben deutlich, die in mit Sauerstoff dotierter Stickstoffatmosphäre bei 1230 °C behandelt wurden. Die Behandlungen unter erhöhter Temperatur führten zu einer ^{14}C -Freisetzung von ~80%. Bei niedrigerer Temperatur, wurde bis zu 30% weniger ^{14}C freigesetzt.

Bei den Merlin-Graphitproben in Sauerstoff dotierender N₂-Atmosphäre wirkt sich die hohe Behandlungstemperatur von 1230 °C ebenfalls positiv auf die ^{14}C -Freisetzung aus und beträgt 64 %, sie liegt also um einen Faktor 1,5 höher im Vergleich zu der Behandlung die bei 900 °C durchgeführt wurde. Bei den Bohrkerne wurde ^{14}C nur zu 37% freigesetzt.

Ein sehr wichtiges Merkmal der Behandlung in mit Sauerstoff dotierender N₂-Atmosphäre ist die sehr niedrige Korrosion, von 0,45% bis 4% der Graphitmatrix. Bei der Korrosion von 0,45% wurde ¹⁴C zu 37% freigesetzt, und bei 4%-iger Korrosion liegt die ¹⁴C-Freisetzung bei 79%. Die niedrigste Korrosion wurde bei der kompakten Merlinprobe (Bohrkern) beobachtet.

Die partielle Graphitoxidation durch eine Hochtemperaturbehandlung ist eine effiziente Methode um ¹⁴C abzutrennen. Die Behandlung unter oxidierenden Bedingungen hat keinen signifikanten Einfluss auf die Matrixkorrosion. Die ¹⁴C Freisetzung ist dagegen hoch. Die höchste Matrixkorrosion, von 5,4% wurde bei den kugelförmigen Abplatzungen der AVR-Brennelemente unter wasserdampfoxidierenden Bedingungen und 1280 °C bestimmt. Dabei wurde bis zu 93% des ¹⁴C freigesetzt.

Mit den durchgeführten Experimenten konnte eine Teildekontamination der Graphitmatrix erreicht werden. Die Entfernung eines erheblichen Teil des Radiokarbons aus der Graphitmatrix kann daher sowohl der Dekontamination der graphitischer Abfälle und damit auch der Gewinnung des Matrix-Graphit als Wertsstoff für die Forschung oder für die Nuklearindustrie dienen, z.B. Reaktorgraphit, Kohlenstein, SiC.

Die bis zu 90% ¹⁴C-Abtrennungen könnten zu signifikanten Einsparungen (siehe Kap. C.4, Tab. C-4) im Endlager Konrad und so zu einer deutlichen Reduktion des Abfallvolumens führen. Aber doch nur dann, wenn bei 90% Dekontamination der Abfall nicht in Konrad entsorgt werden muss, was in dieser Arbeit nicht gezeigt wurde.

Künftig wäre die Übertragung der Laborergebnisse in einen halbtechnischen Maßstab von Bedeutung. Weiterhin wird die Inbetriebnahme eines Induktionsofens, der für Temperaturen bis zu 2500 °C ausgelegt ist, angestrebt. Dieser Ofen wird mit einem Massenspektrometer gekoppelt werden. Damit sollte eine genaue isotopische Zusammensetzung der Abgase (online) ermittelt werden können. Ein weiteres Verfahren, das mit dem Induktionsofen getestet werden könnte, ist die Behandlung der Graphitmaterialien mit Tetrachlorethen (C₂Cl₄). Der Einsatz von Tetrachlorethen, welches sich schon bei ca. 150 °C zersetzt, sollte ermöglichen, einige radioaktive metallische Spalt- und Aktivierungsprodukte (z.B. ⁵⁵Fe, ⁶⁰Co, ^{59,63}Ni, ^{134,137}Cs, ⁹⁰Sr, ^{154,155}Eu) aus der kontaminierten Graphitmatrix abzutrennen und in leicht flüchtigen Metallchloriden umzuwandeln. Diese können dann leicht aus dem Abgasstrom entfernt werden und so das Matrixgraphit weiter dekontaminiert werden.

G Literaturverzeichnis

- [1] E. Teuchert, Der Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktor, Physik in unserer Zeit, Nr. 5, 14. Jahrg. 1983
- [2] Forschungszentrum Jülich, Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik. Analysenbericht Graphit-Probe/Merlin, 2000
- [3] H. Büker, Das deutsche Hochtemperaturreaktor-Konzept, der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, 56. Jg., Heft 3, 1969
- [4] Halbjahresbericht über den Stand der BMBF- Stilllegungsprojekte und der vom BMBF geförderten FuE-Arbeiten zu „Stilllegung/Rückbau kerntechnischer Anlagen“
Berichtszeitraum: 01. Juli - 31. Dezember 2005. Projektträger Forschungszentrum Karlsruhe Bereich Wassertechnologie und Entsorgung im Auftrag BMBF. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH März 2006
- [5] International Atomic Energy Agency, Summary. Proc. Of the Technical Committee Meeting on the Nuclear Graphite Waste Management, IAEA, pp 1-2, 1999
- [6] B. Stahn, K. Matela, C. Zehbe, J. Pöppinghaus, J. Cremer, Abbau des Reaktorblocks des Forschungsreaktors FRJ-1 (MERLIN)
- [7] W. Delle; K. Koizlik; H. Nickel, Graphitische Werkstoffe für den Einsatz in Kernreaktoren. Teil 2: Polykristalliner Graphit und Brennelementmatrix, München, Karl Thiemig AG 1983
- [8] Fr. W. Bach, P. Wilk, Trennen von graphitischen Reaktorbauteilen. Abschlussbericht zum gleichnamigem Forschungsvorhaben gefördert durch das BMBF, Förderkennzeichen 02 S 7849, Hannover, Februar 2004
- [9] Von I Ebel; B. Findeisen; K. Grasme; P. Olschinka, Eigenschaften und Nutzung natürlicher und künstlicher Graphite, Mitteilung aus dem Direktorat Forschung und Entwicklung des VEB Elektrokohle Lichtenberg, Berlin 1975
- [10] W. Delle; K. Koizlik; H. Nickel, Graphitische Werkstoffe für den Einsatz in Kernreaktoren. Teil 1: Pyrolytisch abgeschiedener Kohlenstoff, München, Karl Thiemig AG 1978
- [11] E. Thrun, Über die Kinetik von Graphit- Reaktionen, Chemie- Ing.- Techn. 38 1966/ Heft 11
- [12] E. L. Fuller; J.M. Okoh, Kinetics and mechanisms of the reaction of air with nuclear grade graphites: IG-110, Journal of Nuclear Materials 240 (1997) p. 241-250

- [13] T. Podrzhina, Graphite as radioactive waste: Corrosion behaviour under final repository conditions and thermal treatment, Forschungszentrum Jülich (Diss. RWTH Aachen 2004), Berichte des Forschungszentrum Jülich 4166
- [14] K. Hedden, A. Löwe, Über die Vergasung von Reaktorgraphit mit Kohlendioxid und Wasserdampf, Carbon 1967, Vol. 5, pp. 339-353
- [15] W. Keim, A. Behr, G. Schmitt, Grundlagen der Industriellen Chemie, Salle-Sauerländer 1986
- [16] G. C. Engle, B. T. Kelly, Radiation damage of graphite in fission and fusion reactor system, Journal of Nuclear Materials 122 & 123 (1984), pp.122- 129
- [17] E. Soo Kim, H. Cheon No, Experimental study on the oxidation of nuclear graphite and development of an oxidation model, Journal of Nuclear Materials 394 (2006), pp.182-194
- [18] O. Vohler, P. L. Reiser, E. Sperk, Deposition of Pyrolytic Carbon in the pores of graphite bodies- I. Introduction to and results of deposition experiments using methane, Carbon 1968, Vol. 6, pp. 397-403
- [19] R. Jansen, Thermische Dekontamination von aktiviertem Reaktorgraphit – Planung, Konstruktion und Test eines Ofensystems. Forschungszentrum Jülich (Dipl. RWTH Aachen 2005)
- [20] R. P. Bush, G. M. Smith, I. F. White, Nuclear Science and Technology, Carbon-14 waste management. Commission of the European Communities. Final Report EUR 8749 EN, 1994
- [21] H. Gaus, W. Hensel, E. Hoikins, D. Stritzke, Untersuchungen zum Cäsium- Transport in Graphit. Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, HMI-B 315, 1979
- [22] H. C. Yang, H. C. Eun, D. G. Lee, W. Z. Oh, K. W. Lee, Behaviour of Radioactive Elements during Thermal Treatment of Nuclear Graphite Waste. Thermodynamic Model Analysis, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 42, No.10, p. 869-876, 2005
- [23] M. A. Kanter, Diffusion of Carbon Atoms in Natural Graphite Crystals, Physical Review 107, p. 655-664, 1957
- [24] R. S. Sach, W. J. Williams, The Diffusion of ^{14}C in Nuclear Graphite, Carbon 1974, Vol. 12, pp. 425-432
- [25] E. L. Cussler, Diffusion – Mass Transfer in Fluid Systems, Second Edition Cambridge University Press 123, 1997
- [26] S. Mrowec, Defect and diffusion in solids, Amsterdam- Oxford- New York, 1980

- [27] K. Ashida, K. Watanabe, Diffusion constants of tritium in graphites and compensation effect, Journal of Nuclear Materials 183 (1991) pp. 89-95
- [28] M. Saeki, Effects of pyrolytic carbon structure on diffusivity of tritium, Journal of Nuclear Materials 131 (1985) pp. 32-36
- [29] B. F. Myers, W. E. Bell, Berichte der General Atomic Company, GA-A 13168, 1974
- [30] E. Hoikins, Berichte des Hahn-Meitner-Instituts für Kernforschung Berlin GmbH, HMI-B 372, 1984
- [31] R. Takahashi, M. Toyahara, S. Maruki, H. Ueda, Y. Yamamoto, Investigation of morphology and impurity of nuclear- Grade graphite, and leaching mechanism of carbon-14, 176, IAEA Technical Committee Meeting on „Nuclear Graphite Waste Management“, United Kingdom 2004
- [32] Carbon/ Graphite Properties, Bulletin from The Stackpole Carbon Co., St. Marys, PA 1987
- [33] H. O. Pierson, Handbook of Carbon , Graphite, Diamond and Fullerenes- Properties, Processing and Applications, William Andrew Publishing/Noyes, 1993
- [34] S. G. Maischak, Probenaufschluss und Festphasenextraktion zur Anreicherung und Trennung von Actinoiden und radioaktiven Abfällen (Diss. RWTH Aachen 2000), Berichte des Forschungszentrum Jülich 3760
- [35] P. C. Schmidt, Alternativen zur Verminderung der C-14- Emission bei der Wiederaufbereitung von HTR- Brennelementen (Diss. RWTH Aachen D82)
- [36] W. Davis, Jr., Carbon-14 Production in Nuclear Reactors, ORNL/NUREG/TM-12, Feb.1977
- [37] J. Thomas, in: P. Walker, Chemistry and Physics of the Carbon, Vol.1, New York, 1966, p.129
- [38] R. Duwe, W. Kühnlein, G. Schürer, Untersuchungen an der AVR-Kanne 354, Forschungszentrum Jülich, BD-Z/IN-1/01, 2001
- [39] W. Kühnlein, G. Schürer, Nachuntersuchungen am Graphit-Brennelementbruch aus der AVR-Kanne 354, Forschungszentrum Jülich, BD-Z/IN-2/01, 2001
- [40] B. Bisplinghoff, AVR-Analytik. Energiebericht, Forschungszentrum Jülich, Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik, 2000
- [41] H.-J. Weise, P. Filss, Identifikation von Beta-Nukliden und Analyse von Mehrfach-Beta-Spektrten bei Messungen mit dem Flüssigszintillationspektrometer (LSC), Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik Jül-3066, Berichte des Forschungszentrum Jülich

- [42] J. B. Mason, D. Bradbury, Pyrolysis and its potential use in nuclear graphite disposal, Nuclear Energy, 200, 39, No. 5, Oct., 305-310
- [43] K. Verfondern, K. Hilpert, R. Moorman, Sorption of fission products on graphite and its influence on their release behaviour in a pebble bed HTR under accident conditions, KFA Jülich
- [44] W. Jiang, G. Nadeau, K. Zaghib, K. Kinoshita, Thermal analysis of the oxidation of natural graphite- effect of particle size, Thermochimica Acta 351 (2000) 85-93
- [45] I. Sanc, Pattern : 00-041-1478, Graphite-2H, Polytechna, Foreign Trade Corporation, Panska, Czechoslovakia, ICDD Grant-in-Aid (1990)
- [46] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous material, A Willey-Interscience Publication, 1954, s. 667-668
- [47] N. R. Laine, F. J. Vastola and P. L. Walzer, Jr., The importance of active surface area in the carbon-oxygen Reaction, J. Phys. Chem.67 (1969), pp. 2030-2034
- [48] J. M. Thomas, Topographical studies of oxidized graphite surfaces: A summary of the present position, Carbon 1969, Vol. 7, pp.359-364
- [49] L R. Radovic, P. L. Walzer, Jr, and R.G. Jenkins, Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars, Fuel, 1986, Vol. 62, pp. 849- 956
- [50] S. S. Barton, B. H. Harrison, J. Dollimore, Surface studies on Graphite: Desorption of surface oxide, J. Chem. Soc., London 69 (1973) 1039-1048
- [51] Deutsche Normen DIN 66131, Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gassorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET), Grundlagen, Oktober 1973
- [52] K. Hilpert, H. Gerads, D. Kath, D. Kobertz, Sorption of cesium and its vaporisation from graphitic matrix materials at high temperatures, High Temperatures-High Pressures, 1988, Vol. 20, pp. 157-164
- [53] B. Bisplinghoff, M. Lochny, J. Fachinger , H. Brücher, Radiochemical characterisation of graphite from Jülich experimental reactor (AVR), ISR, Forschungszentrum Jülich
- [54] J. Fachinger, T. Podrzhina, W. von Lensa, K. Kühn, R. Odoj, H. Brücher, FZ Jülich, (WO/2006/012830) Method for treating ceramic contaminated with radiocarbon, in particular reactor graphite. World Intellectual Property Organization
- [55] P. G. Fischer, Verhalten von Tritium in Reaktorgraphiten, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Institut für Reaktorentwicklung Jülich 1238
- [56] W. Kersting, Konzeptstudie für einen Hochtemperaturreaktor 1200 MWel, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jül-0519, Feb. 1968

- [57] M. Volkmer, Kernenergie Basiswissen, Informationskreis Kern Energie, Überarbeitete Auflage, Juni 2007
- [58] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, Methoden der thermischen Analyse, Springer-Verlag Berlin, 1989
- [59] W. Stolz, Radioaktivität, Grundlagen-Messung-Anwendung, Carl Hanser Verlag München Wien, S. 134
- [60] N. D. Dundey, Review of Low-Mass-Atom Production in Fast Reactors, ANL- 7434, 1968
- [61] D. O. Hayward, B. M. Trapnell, Chemisorption, Butterworths London, 1964
- [62] W. Kleber; H –J. Bautsch; J. Bohm; Einführung in die Kristallographie, 18 Auflage, Oldenburg, 1990
- [63] D. Chescape, P. J. Goodhew, The Operation of Transmission and Scanning Electron Microscopes, Oxford Science Publications, Oxford, 1990
- [64] P.W. Atkins, J.A. Beran, Chemie einfach alles, VCH Verlagsgesellschaft, 1 Auflage 1996
- [65] B. Bisplinghoff, Analysebericht Graphit-Probe/ Merlin II (Rückseite), Forschungszentrum Jülich, Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik
- [66] G. Thamm, ZRF, Forschungszentrum Jülich, Hausmitteilung, Anlage C, 01.2000
- [67] E. Ziermann, G. Ivens, Abschlußbericht über den Leistungsbetrieb des AVR-Versuchskernkraftwerkes, Technische Infrastruktur und Anlageplanung, Berichte des Forschungszentrum Jülich, Jül.-3448, Okt. 1997
- [68] P. Pohl, Bestimmung der Stabbankkurve, HTA-1, Aktennotiz AZ: H5-X1 P1/Ga, AVR GmbH, 26.08.1986
- [69] P. Pohl, M. Wimmers, Durchführung und Auswertung eines physikalischen Messprogramms zur Ermittlung einer „heißen“ Stabbankkurve, Arbeitsgemeinschaft Versuchs-Reaktor AVR, GmbH, Jülich, Juni 1982
- [70] A.K. Krüenberg, Experimentelle und analytische Untersuchungen zu Luft- und Wassereinbrüchen in das Vakuumgefäß eines Fussionsreaktors. Jülich; Diss. Universität Bochum, Berichte des Forschungszentrum Jülich: 3333, Jülich 199
- [71] E. Ziermann, Betriebserfahrungen mit dem AVR-Reaktor, Deutsches Atomforum, Jahrestagung Kerntechnik 1980, Betriebserfahrungen
- [72] www.seilnacht.com/versuche/volumen.html
- [73] Emerson Process Management, Rosemount Analytical; Betriebsanleitung 90002928; NGA 2000 Gerätebeschreibung für MLT oder CAT 200 Analysator und MLT oder CAT

200 Analysenmodul (kombiniert mit NGA 2000 Plattform, MLT, CAT 200 oder TFID Analysator), 5 Ausgabe, 09/2004

- [74] P. Brenneke, Anforderungen an endzulagernde radioaktive Abfälle (Vorläufige Endlagerbedingungen, Stand: April 1990 in der Fassung vom Oktober 1993) - Schachtanlage Konrad -. 1993. BfS-ET-3/90-REV-2.
- [75] H. Atsumi, K. Tauchi, Hydrogen absorption and transport in graphite materials, Journal of Alloys and Compounds 356-357 (2003) 705-709
- [76] K. Katayama, M. Nishikawa, Release behaviour of tritium from graphite material, Fusion Science and Technology Vol. 41 Jan. 2002
- [77] B. Stahn, Abbau des Forschungsreaktors FRJ-1 Forschungszentrum Jülich GmbH, 2002
- [78] B. Stahn, R. Printz, K. Matela, C. Zehbe, B. Stauch, Methoden und Verfahrensschritte beim Rückbau des Forschungsreaktors FRJ-1 (MER-LIN), Jülich/ D

H Anhang

H.1 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung B.1: Schnitt durch ein Modell des AVR- Reaktors [4].....	10
Abbildung B.2: Schematische Darstellung der Brennstoffkugel des Kugelhaufensreaktors [58].....	11
Abbildung B.3: Schnitt durch den Merlinreaktor FRJ-1 [3].....	12
Abbildung C.1: Kristallgitter des alpha Graphits (links); Übergang der hexagonalen in die rhomboedrische Modifikation durch mechanische Beanspruchung (rechts).....	14
Abbildung C.2: Skizze eines Polykristalliner Graphitformkörper	16
Abbildung C.3: Die aktiven Seiten des Graphitkristalls	16
Abbildung C.4: Arrhenius- Darstellung der Korrosionsmechanismen [8].....	18
Abbildung C.5: Schematische Darstellung der Oxidation für die drei Temperaturbereiche [8].....	18
Abbildung C.6: ^{14}C Produktion in einem THTR Brennelement in Abhängigkeit	22
Abbildung C.7: Möglichkeiten des Materialtransports [19].....	24
Abbildung C.8: Schematische Darstellung einer möglichen Graphitbehandlung	28
Abbildung D.1: A3-3 Dummy Graphitkugel	31
Abbildung D.2: Reflektorstücke des AVR-Reaktors	32
Abbildung D.3: Abplatzungen der AVR- Kugelförmigen Brennelemente	32
Abbildung D.4: oben: Schematische Darstellung des Merlinblock; unten: Aufnahmen vor und nach der Zerlegung (Blöcke in Folien)	34
Abbildung D.5: Graphitstift und pulverförmige Probe aus dem Merlinblock.....	35
Abbildung D.6: Einrichtung für Graphitverbrennung	40
Abbildung D.7: Schematische Darstellung der Apparatur zur thermischen Behandlung.....	45
Abbildung D.8: Aufnahme der Apparatur zur thermischen Behandlung	46
Abbildung D.9: Beispiel einer Nullgaskalibrierung.....	48
Abbildung D.10: Beispiel einer Prüfgaskalibrierung.....	49
Abbildung D.11: Kalibrierungskurve von Stickstoff	50
Abbildung D.12: Kalibrierungskurve von Prüfgas	51
Abbildung D.13: Kalibrierungskurve von Sauerstoff.....	51
Abbildung D.14: Schematische Darstellung der Graphitanalytik	53
Abbildung D.15: Typisches LSC Spektrum des ^{14}C	55
Abbildung D.16: Typisches LSC Spektrum des ^3H	56
Abbildung D.17: Gammaspektrum am Beispiel der Rückstandlösung einer Graphitprobe vom Reflektor	57
Abbildung E.1: Diffraktogramm der A3-3 Graphitmatrix	61
Abbildung E.2: Diffraktogramm der unbestrahlten A3-3 Graphitmatrix und bestrahlter Graphitprobe aus dem Merlinreaktor; a) Vergleich der (002) Peaks.....	62
Abbildung E.3: Graphitoxidation an Luft; Heizrate 10K/min.....	64
Abbildung E.4: Graphitoxidation in Inertgasatmosphäre, Heizrate 10K/min	64
Abbildung E.5: Radionuklidinventar der Kugelabplatzungen	66
Abbildung E.6: Radionuklidinventar der Proben vom Bodenreflektor	67
Abbildung E.7 Radionuklidinventar der Proben vom Seitenreflektor.....	67
Abbildung E.8: Aktivitätsverteilung im Merlin-Graphitblock.....	69
Abbildung E.9: Radionuklidinventar der Graphitproben aus Merlinreaktor, Position 1	70
Abbildung E.10: Radionuklidinventar der Graphitproben aus Merlinreaktor, Position 2	70
Abbildung E.11: Bilanzierung der γ -Strahler, Kugelabplatzungen.....	73
Abbildung E.12: Bilanzierung der γ -Strahler, Reflektor.....	74
Abbildung E.13: Abhängigkeit des ^{14}C Gehalts von der Position der Probe im Graphitblock.....	76
Abbildung E.14: Abhängigkeit des ^3H Gehalts von der Position der Probe im Graphitblock.....	77
Abbildung E.15: ^{14}C -Profil eines karbidischen Brennelements [35].....	77
Abbildung E.16: ^3H -Freisetzung aus AVR und Merlin Graphitproben in Inertgasatmosphäre, N_2	79
Abbildung E.17: ^{14}C -Freisetzung aus AVR und Merlin Graphitproben in Inertgasatmosphäre, N_2	80
Abbildung E.18: ^{14}C -Freisetzung und Massenverluste für AVR Kugelabplatzungen unterschiedlicher Versuchsdauer in Inertgasatmosphäre, N_2	81
Abbildung E.19: CO und CO_2 Entstehung bei der Behandlung in N_2 , bei 900°C/ AVR-Kugelabplatzungen, K2.....	83
Abbildung E.20: Massenverlust der AVR und Merlin Graphitproben in Inertgasatmosphäre	85
Abbildung E.21: ^3H -Freisetzung aus AVR und Merlin Graphitproben in oxidierender Wasserdampf/Stickstoffatmosphäre, 6,5 kPa	86

Abbildung E.22: ^{14}C -Freisetzung aus AVR und Merlin Graphitproben in oxidierender Wasserdampf/ Stickstoffatmosphäre, 6,5 kPa	88
Abbildung E.23: CO und CO ₂ Entstehung bei der Behandlung in N ₂ + H ₂ O g, bei 900 °C/ AVR-Reflektor, R6	90
Abbildung E.24: Massenverluste der AVR und Merlin Graphitproben in oxidierender H ₂ O g/N ₂ - Atmosphäre	91
Abbildung E.25: ^3H -Freisetzung aus AVR und Merlin Graphitproben in mit O ₂ -dotierter	93
Abbildung E.26: ^{14}C -Freisetzung aus AVR und Merlin Graphitproben in mit O ₂ -dotierter	94
Abbildung E.27: CO und CO ₂ Entstehung bei der Behandlung in N ₂ + 1,1% O ₂ , bei 900°C/ pulverförmige Merlinprobe, M3	96
Abbildung E.28: Massenverluste der AVR und Merlin Graphitproben in O ₂ -dotierter Inertgasatmosphäre	97
Abbildung E.29: : CO und CO ₂ Entstehung bei der Behandlung in N ₂ bei 900°C/AVR-Abplatzungen, K	99
Abbildung E.30: ^{14}C -Freisetzung für die AVR Graphitprobe in Inertgasatmosphäre, nach der Luftenwirkung ...	100
Abbildung E.31: ^3H -Freisetzung für die AVR Graphitprobe in Inertgasatmosphäre, nach der Luftenwirkung	101

H.2 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle C-1: ^{14}C -Aktivierungsreaktionen.....	21
Tabelle C-2: Tritiumaktivierungsreaktionen.....	23
Tabelle C-3: Spezifisches Inventar der einzelnen Komponente [Bq/g]*.....	26
Tabelle C-4: AVR Gesamtaktivität [Bq] und die maximal zulässige Aktivität im Konrad.....	26
Tabelle D-1: Reflektorproben aus dem AVR-Reaktor.....	33
Tabelle D-2: Kugelhißmaterial der Brennelemente aus dem AVR-Reaktor.....	33
Tabelle D-3: Proben aus der thermischen Säule des Merlinreaktors.....	35
Tabelle D-4: Bestimmung der Wiederfindungsraten für ^3H aus der Verbrennung von ca. 1 g Graphitpulver mit 500 µl Standard.....	41
Tabelle D-5: Bestimmung der Wiederfindungsraten für ^{14}C aus der Verbrennung von ca. 1 g Graphitpulver mit 500 µl Standard.....	42
Tabelle D-6: Gasgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Messposition.....	52
Tabelle E-1: Spezifische Oberfläche der inaktiven Graphitproben	59
Tabelle E-2: BET der bestrahlten Graphitproben	60
Tabelle E-3: XRD-Katalogdaten.....	60
Tabelle E-4: Aktivitätsverteilung entlang des Graphitblocks aus der.....	68
Tabelle E-5: Ergebnisse der γ -spektrometrischen Messungen, Bezugsdatum 01.08.2008.....	71
Tabelle E-6: Ergebnisse für ^3H , ^{14}C , ^{55}Fe , ^{90}Sr , α -Gesamt und $\beta\gamma$ -Gesamt Messungen.....	72
Tabelle E-7: Ergebnisse der ^3H , ^{14}C , ^{55}Fe , ^{90}Sr , Gesamt- α , Gesamt- $\beta\gamma$ Messungen; Position 1	75
Tabelle E-8: Ergebnisse der ^3H , ^{14}C , ^{55}Fe , ^{90}Sr , Gesamt- α , Gesamt- $\beta\gamma$ Messungen; Position 2	75
Tabelle E-9: Entstehung des CO und CO ₂ während der Pyrolyse und der Verbrennung	84
Tabelle E-10: Entstehung des CO und CO ₂ während der Behandlung in N ₂ /H ₂ O (g) und nach der Verbrennung ..	90
Tabelle E-11: Entstehung des CO und CO ₂ während der partiellen Oxidation N ₂ + O ₂	96
Tabelle E-12: CO/CO ₂ Entwicklung während der Behandlungen und der vollständigen Verbrennung.....	99
Tabelle H-1: Ergebnisse der γ -Spektrometrie aus der AVR-Kanne 354, Gruppe 93, Kugelabplatzungen. Bezugsdatum für Aktivitätsberechnung 26.08.2007.....	115
Tabelle H-2: Ergebnisse der γ -Spektrometrie aus AVR-Kanne 354, Gruppe 93, Reaktoreinbauten/ Reflektor. Bezugsdatum für Aktivitätsberechnung 01.10.2007.....	116
Tabelle H-3: Ergebnisse der γ -spektrometrischen Messungen für Proben aus Merlinreaktor- Position 1; Bezugsdatum für Aktivitätsberechnung 01.08.2008.....	117
Tabelle H-4: Ergebnisse der γ -spektrometrischen Messungen für Proben aus Merlinreaktor- Position 2; Bezugsdatum für Aktivitätsberechnung 01.08.2008.....	117
Tabelle H-5: Angaben zu den Massenverlusten, ^{14}C -Gehalte nach der Behandlung in N ₂ und der Verbrennung..	118
Tabelle H-6: Angaben zu den Massenverlusten, ^{14}C -Gehalte nach der Behandlung in N ₂ + H ₂ O (g) und der Verbrennung	119
Tabelle H-7: Angaben zu den Massenverlusten, ^{14}C -Gehalte nach der Behandlung in N ₂ + O ₂ (max. 1,2 Vol. %) und der Verbrennung	120

Tabelle H-1: Ergebnisse der γ -Spektrometrie aus der AVR-Kanne 354, Gruppe 93, Kugelabplatzungen. Bezugsdatum für Aktivitätsberechnung 26.08.2007

Probe No.	Co-60	Fehler	Cs-134	Fehler	Cs-137	Fehler	Ba-133	Fehler	Eu-152	Fehler	Eu-154	Fehler	Eu-155	Fehler	Gesamt
	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]
K-P1	2,966E+02	13,4	1,107E+01	18	1,348E+04	15,6	1,878E+01	22,6	2,251E+02	14,1	1,954E+02	5,0	3,059E+01	10,7	1,426E+04
K-P2	4,424E+02	13,4	1,278E+01	22,7	1,608E+04	15,6	1,396E+01	19,4	1,565E+02	14,8	2,276E+02	6,0	3,503E+01	13,3	1,697E+04
K-P3	2,122E+02	13,5	9,263E+00	23,9	1,073E+04	15,6	1,177E+01	19,2	2,380E+02	14,7	1,483E+02	6,1	2,048E+01	18,4	1,137E+04
K-P4	2,672E+02	13,5	1,178E+01	22,2	1,320E+04	15,6	1,275E+01	18,8	1,547E+02	16,1	1,849E+02	5,9	2,840E+01	13,5	1,386E+04
K-P5	4,037E+02	13,4	1,448E+01	21,8	1,369E+04	15,6	1,087E+01	23,7	1,746E+02	14,7	2,119E+02	6,0	3,016E+01	16,3	1,454E+04
K-P6	7,485E+02	13,4	1,364E+01	22,6	1,592E+04	15,6	1,384E+01	19,0	1,689E+02	14,8	2,174E+02	6,1	3,211E+01	13,0	1,711E+04
K-P7	2,888E+02	13,4	1,020E+01	21,3	1,399E+04	15,6	9,014E+00	21,1	1,656E+02	14,8	1,912E+02	5,6	2,455E+01	14,8	1,468E+04
K-P8	2,490E+02	13,5	1,061E+01	23,5	1,180E+04	15,6	1,055E+01	22,8	2,055E+02	14,7	1,649E+02	6,2	2,689E+01	15,1	1,247E+04
K-P9	4,314E+02	13,4	1,702E+01	19,7	1,750E+04	15,6	1,664E+01	17,7	1,413E+02	14,7	2,466E+02	5,7	3,675E+01	13,8	1,839E+04

Tabelle H-2: Ergebnisse der γ -Spektrometrie aus AVR-Kanne 354, Gruppe 93, Reaktoreinbauten/ Reflektor. Bezugsdatum für Aktivitätsberechnung 01.10.2007

Probe No.	Co-60	Fehler	Cs-134	Fehler	Cs-137	Fehler	Ba-133	Fehler	Eu-154	Fehler	Eu-155	Fehler	Gesamt
	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]
R-P1	1,173E+04	13,7	1,349E+02	17,0	2,336E+04	15,8	5,930E+02	11,0	2,472E+02	13,8	7,875E+01	20,6	3,614E+04
R-P3	1,438E+04	13,7	1,196E+02	17,6	2,215E+04	15,8	6,620E+02	16,2	2,266E+02	13,7	8,190E+01	19,9	3,762E+04
R-P4	1,215E+04	13,7	1,473E+02	20,4	2,384E+04	15,8	6,060E+02	11,9	2,408E+02	16,9	1,094E+02	33,4	3,709E+04
R-P5	1,164E+04	13,7	1,250E+02	19,1	2,341E+04	15,8	6,816E+02	16,5	2,237E+02	15,3	9,047E+01	23,2	3,617E+04
R-P6	1,280E+04	13,7	1,276E+02	17,4	2,235E+04	15,8	5,166E+02	8,7	2,228E+02	13,9	8,024E+01	18,1	3,610E+04
R-P7	1,076E+04	13,8	1,342E+02	24,6	2,308E+04	15,8	5,084E+02	11,9	2,403E+02	18,9	1,137E+02	32,7	3,484E+04
R-P8	1,350E+04	13,7	1,255E+02	22,8	2,475E+04	15,8	5,923E+02	10,4	2,829E+02	15,7	1,272E+02	24,3	3,938E+04
R-P9	2,700E+03	13,4	3,929E+01	17,3	3,818E+03	15,6	1,804E+03	15,9	3,152E+02	12,3	1,101E+02	9,8	8,787E+03
R-P10	2,993E+03	13,4	4,175E+01	17,3	3,931E+03	15,6	1,857E+03	15,9	3,306E+02	12,4	1,184E+02	9,7	9,272E+03
R-P11	2,730E+03	13,4	3,821E+01	17,7	3,942E+03	15,6	1,084E+03	8,2	3,098E+02	15,8	1,239E+02	9,7	8,228E+03

**Tabelle H-3: Ergebnisse der γ -spektrometrischen Messungen für Proben aus Merlinreaktor- Position 1;
Bezugsdatum für Aktivitätsberechnung 01.08.2008**

Probenbezeichnung	Entfernung	Co-60	Fehler	Ba-133	Fehler	Eu-152	Fehler	Eu-154	Fehler
	[mm]	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]	[%]
P1-1	4	3,35E+00	16	1,306E+01	9	5,93E+02	14	3,413E+01	8
P1-2	12	4,09E+00	17	1,106E+01	9	5,54E+02	15	3,029E+01	9
P1-3	20	4,03E+00	15	1,160E+01	8	5,65E+02	14	3,146E+01	7
P1-4	32	3,52E+00	17	1,171E+01	9	4,85E+02	15	3,041E+01	8
P1-5	50	3,32E+00	15	1,025E+01	8	5,29E+02	14	2,972E+01	7
P1-6	70	1,93E+00	29	5,340E+00	11	2,57E+02	14	1,621E+01	12
P1-7	94	2,41E+00	20	5,760E+00	10	2,65E+02	14	1,667E+01	11
P1-8	100	2,64E+00	15	7,392E+00	8	3,81E+02	14	2,031E+01	7
P1-9	150	2,12E+00	15	6,080E+00	8	3,04E+02	14	1,575E+01	7
P1-10	200	1,20E+00	16	4,757E+00	9	2,25E+02	14	1,207E+00	8
P1-13	250	unter EKG	-	3,642E+00	9	1,67E+02	14	8,477E+00	8
P1-14	300	unter EKG	-	2,351E+00	9	9,91E+01	15	5,422E+00	10
P1-15	323	unter EKG	-	2,151E+00	20	1,28E+02	14	6,560E+00	24
P1-16	345	unter EKG	-	7,692E-01	33	4,37E+00	14	2,400E+00	26

**Tabelle H-4: Ergebnisse der γ -spektrometrischen Messungen für Proben aus Merlinreaktor- Position 2;
Bezugsdatum für Aktivitätsberechnung 01.08.2008**

Probenbezeichnung	Entfernung	Co-60	Fehler	Ba-133	Fehler	Eu-152	Fehler	Eu-154	Fehler
	[mm]	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]	[%]	[Bq/g]	[%]
P2-1	5	3,176E+00	17	2,069E+01	8	9,20E+02	14	4,854E+01	8
P2-2	13	3,742E+00	24	1,90E+01	9	8,954E+02	14	5,132E+01	10
P2-3	22	3,850E+00	18	1,84E+01	9	8,399E+02	14	4,826E+01	14
P2-4	32	3,632E+00	15	1,72E+01	8	7,845E+02	14	4,252E+01	6
P2-5	50	3,320E+00	15	1,025E+01	8	5,29E+02	14	2,972E+01	7
P2-6	70	2,940E+00	24	1,622E+01	9	6,261E+02	14	3,340E+01	9
P2-7	95	1,660E+00	43	7,238E+00	12	3,846E+02	12	1,027E+01	13
P2-8	100	2,645E+00	15	7,392E+00	8	3,81E+02	14	2,031E+01	7
P2-9	150	2,117E+00	15	6,080E+00	8	3,04E+02	14	1,575E+01	7
P2-10	200	1,195E+00	16	4,757E+00	9	2,25E+02	14	1,207E+00	8
P2-13	250	unter EKG	-	3,642E+00	9	1,67E+02	14	8,477E+00	8
P2-14	300	unter EKG	-	2,351E+00	9	9,91E+01	15	5,422E+00	10
P2-15	325	unter EKG	-	1,899E+00	18	1,081E+02	14	4,750E+00	26
P2-16	345	unter EKG	-	2,408E+00	18	6,869E+00	14	2,467E+00	26

Tabelle H-5: Angaben zu den Massenverlusten, ¹⁴C-Gehalte nach der Behandlung in N₂ und der Verbrennung

Probennummer	R3	R5	R4	R9	K2	K3	K4	M1	M5	MS1
Behandlungstemperatur [°C]	900	900	1280	1280	900	900	1280	1280	900	1280
Behandlungsdauer [h]	7	7	7	7	7	15	7	7	7	7
eingesetzte Masse [g]	0,316	0,338	0,316	0,323	0,348	0,308	0,367	0,787	0,564	3,925
Massenverlust nach der Behandlung in N ₂ [g]	1,94E-04	4,48E-04	4,92E-04	7,51E-04	9,96E-05	3,94E-04	7,72E-04	4,41E-05	3,74E-04	2,43E-04
Massenverlust nach der Behandlung in N ₂ und Verbrennung [g]	0,293	0,329	0,294	0,294	0,347	0,288	0,337	0,744	0,538	3,704
Massenbilanz [%]	93	97,5	93	91	99,7	93,5	92	94,5	95	94,4
¹⁴ C nach Behandlung in N ₂ [Bq]	4,56E+03	3,07E+03	6,08E+03	1,10E+04	1,39E+02	2,45E+02	5,85E+02	7,17E+01	2,25E+01	1,01E+02
¹⁴ C nach Behandlung in N ₂ [g]	2,78E-07	1,86E-08	3,56E-08	6,68E-08	8,43E-10	1,48E-09	3,55E-09	4,35E-10	1,37E-10	6,12E-10
¹⁴ C nach Verbrennung in O ₂ [Bq]	3,79E+04	4,01E+04	3,29E+04	4,19E+03	2,17E+03	2,70E+03	1,51E+03	2,52E+02	9,34E+01	7,98E+02
¹⁴ C nach Verbrennung in O ₂ [g]	2,30E-07	2,43E-07	2,00E-07	2,54E-07	1,29E-08	1,29E-08	9,13E-09	1,53E-09	5,67E-10	4,84E-09
¹⁴ C Gesamt [Bq]	4,25E+04	4,32E+04	3,90E+04	1,52E+04	2,31E+03	2,95E+03	2,10E+03	3,24E+02	1,16E+02	8,99E+02
¹⁴ C-Freisetzung [%]	10,8	7,2	15,5	20,8	6,1	8,4	28,0	22,2	19,4	11,2
Korrosion [%]	0,06	0,13	0,16	0,23	0,03	0,13	0,21	0,01	0,07	0,01
³ H-Freisetzung [%]	7,40	6,00	22,00	82,00	27,50	48,20	80,00	97,00	85,00	95,00

R = AVR-Reflektor; K = kugelförmige Abplatzungen der AVR-Brennelemente; M = Merlin Pulver; MS = Merlin, Stift

Tabelle H-6: Angaben zu den Massenverlusten, ¹⁴C-Gehalte nach der Behandlung in N₂ + H₂O (g) und der Verbrennung

Probennummer	R6	R10	K5	K6	M2	MS2
Behandlungstemperatur [°C]	900	900	900	1280	900	900
Behandlungsdauer [h]	7	7	7	7	7	7
eingesetzte Masse [g]	0,278	0,338	0,299	0,376	0,765	3,9089
Massenverlust nach Behandlung in N ₂ + H ₂ O [g]	2,37E-03	5,23E-03	4,43E-03	2,03E-02	1,55E-02	6,73E-04
Massenverlust nach Behandlung in N ₂ + H ₂ O und Verbrennung [g]	0,275	0,327	0,278	0,374	0,746	3,845
Massenbilanz [%]	98,8	97	93	99,6	97,5	98
¹⁴ C nach Behandlung in N ₂ + H ₂ O [Bq]	1,76E+04	2,19E+04	1,42E+03	8,08E+02	2,22E+02	6,58E+02
¹⁴ C nach Behandlung in N ₂ + H ₂ O [g]	1,07E-07	1,33E-07	8,60E-09	4,90E-09	1,35E-09	3,99E-09
¹⁴ C nach Verbrennung in O ₂ [Bq]	2,53E+04	2,67E+04	5,99E+02	1,94E+01	9,62E+01	6,83E+02
¹⁴ C nach Verbrennung in O ₂ [g]	1,54E-07	1,62E-07	3,63E-09	1,18E-10	5,83E-10	4,14E-09
¹⁴ C Gesamt [Bq]	4,29E+04	4,86E+04	2,02E+03	8,27E+02	3,18E+02	1,34E+03
¹⁴ C-Freisetzung [%]	41,0	45,1	70,3	92,6	69,8	49,0
Korrosion [%]	0,85	1,55	1,50	5,40	2,03	0,02
³ H-Freisetzung [%]	46,5	67,5	97	99	93	96,7

R = AVR-Reflektor; K = kugelförmige Abplatzungen der AVR-Brennelemente; M = Merlin Pulver; MS = Merlin, Stift

Tabelle H-7: Angaben zu den Massenverlusten, ¹⁴C-Gehalte nach der Behandlung in N₂ + O₂ (max. 1,2 Vol. %) und der Verbrennung

Probennummer	R7	R8	R11	K8	K9	M3	M4	MS3
Behandlungstemperatur [°C]	900	1230	900	900	1230	900	1230	900
Behandlungsdauer [h]	3	3	3	3	3	3	3	3
eingesetzte Masse [g]	0,27	0,221	0,325	0,305	0,456	0,75	0,665	3,868
Massenverlust nach Behandlung in N ₂ + O ₂ [g]	7,70E-03	8,92E-03	1,04E+02	8,19E-03	1,34E+02	1,40E-02	1,54E-02	1,80E-02
O ₂ Gehalt [%]	1,10	0,95	1,10	1,20	0,85	0,80	0,80	0,80
Massenverlust nach Behandlung in N ₂ + O ₂ und Verbrennung [g]	0,262	0,206	0,322	0,301	0,442	0,735	0,639	3,821
Massenbilanz [%]	97	93	99	98,6	97	98	96	98,8
¹⁴ C nach Behandlung in N ₂ + O ₂ [Bq]	2,35E+04	2,54E+04	2,98E+04	1,12E+03	3,12E+03	1,42E+02	1,66E+02	5,92E+02
¹⁴ C nach Behandlung in N ₂ + O ₂ [g]	1,42E-07	1,50E-07	1,81E-07	6,09E-09	1,89E-08	8,59E-10	1,00E-09	3,59E-09
¹⁴ C nach Verbrennung in O ₂ [Bq]	1,56E+04	6,43E+03	1,91E+04	6,83E+02	8,41E+02	1,87E+02	9,14E+01	1,02E+03
¹⁴ C nach Verbrennung in O ₂ [g]	9,45E-08	3,90E-08	1,16E-07	4,14E-09	5,10E-09	1,13E-09	5,55E-10	6,18E-09
¹⁴ C Gesamt [Bq]	3,91E+04	3,18E+04	4,89E+04	1,80E+03	3,96E+03	3,29E+02	2,57E+02	1,61E+03
¹⁴ C-Freisetzung [%]	61,0	79,8	61,0	62,2	78,8	43,2	64,4	36,7
Korrosion [%]	2,85	4,02	3,19	2,68	2,93	1,88	2,32	0,45
³ H-Freisetzung [%]	45,50	62,40	55,20	66,10	78,50	85,00	72,70	68,50

R = AVR-Reflektor; K = kugelförmige Abplatzungen der AVR-Brennelemente; M = Merlin Pulver; MS = Merlin, Stift

Danksagung

Ich bedanke mich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. R. Odoj für die Unterstützung und Betreuung dieser Arbeit.

Beim Dr. J. Fachinger bedanke ich für die Möglichkeit der Mitarbeit in seiner Arbeitsgruppe.

Mein besonderer Dank gilt ferner Frau Dr. H. Curtius für die vielfältige Unterstützung in wissenschaftlichen und technischen Fragen, für die wertvollen Anregungen sowie die engagierte Betreuung.

Herrn M. Heidendael für die anregenden Diskussionen und für die stete und engagierte Unterstützung und Betreuung.

Mein Dank gilt Frau G. Kaiser und Frau Z. Pappas für ihre Hilfsbereitschaft in technischen Fragen.

Ich möchte mich beim allen Mitarbeiter des IEF-6 (ISR-3) bedanken die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere den Herren Dr. A. Bukayemsky, R. Enge, M. Güngör, E. Müller und G. Ritz.

Bei allen hochgeschätzten Kolleginnen und Kollegen möchte ich mich für sehr angenehme Arbeitsklima bedanken.

Mein Dank gilt Herrn F. Hilgers von Firma Emerson Process Management (Gerätehersteller) mit dessen Hilfe ich die komplexe anhängende Analytik erfolgreich zum Einsatz bringen konnte. Durch diese gemeinsamen Arbeiten konnten erst die radioaktiven Proben bearbeitet werden.

Zum Schluss möchte ich mich beim Herrn Dr. W. von Lensa für die Unterstützung und Diskussionsbereitschaft bedanken. Ferner für die Möglichkeit der Beteiligung an der Planungsphase des Projektes CARBOWASTE (7. europäisches Rahmenprogramm). Dies befasst sich mit der Behandlung und Beseitigung radioaktiver, graphitischer Abfälle. Meine Ergebnisse aus der Promotionsarbeit werden in dieses Projekt eingebunden.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danke ich bei dem Verein der Freunde und Förderer des FZJ (die WTI- Wissenschaftlich-Technische Ingenieurberatung GmbH, Jülich).

Meinem Freund, Jamal Aboukacem möchte ich für seine Unterstützung bedanken. Dziękuję za wsparcie moim kochanym rodzicom Elżbiecie i Marcelemu Florjan, oraz rodzenstwu.

Monika W. Florjan

Zusammenfassung

Schwerpunkt dieser Arbeit war die Untersuchung der Abtrennung des ^{14}C von bestrahltem Graphit als Grundlage für ein Dekontaminationsverfahren als Alternative zur direkten Endlagerung. Das mit der direkten Endlagerung der kontaminierten, karbonhaltigen Materialien verbundene Hauptproblem ist nicht ihr Volumen. Da die Endlagerkosten volumenbezogen sind, würde eine zusätzliche Volumenreduktion zu einer erheblichen Einsparung führen. Das ^{14}C -Inventar dieser Graphitabfälle ist so hoch, dass über 90% des Gesamteinlagerungsinventars des deutschen Endlagers für nicht Wärme entwickelnde Abfälle „Konrad“ ausgeschöpft würden. Die hier untersuchte Behandlung des Graphits, die auf der Graphitvergasung basiert, bietet die Möglichkeit auch andere Radionuklide von inaktivem Graphit zu trennen. Das könnte für eine Gewinnung von Graphit als Wertstoff oder für seine konventionelle Entsorgung angewendet werden. Im Hinblick auf Konrad führt dies aber zu keiner Reduzierung der Aktivität, sondern deren Aufkonzentrierung. Dies würde die Verbringung nach Gorleben bedeuten.

Die Untersuchungen wurden in Inertgasatmosphäre (N_2), wasserdampfhaltiger und sauerstoffdotierter Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 900 - 1280 °C an Graphitmaterialien aus dem AVR-Reaktor und der thermischen Säule des Forschungsreaktors Merlin durchgeführt.

Die maximale Tritiumfreisetzung von über 95% konnte sowohl in Inertgasatmosphäre (N_2) als auch unter wasserdampfoxidierenden Bedingungen bei 1280 °C bzw. 900 °C erzielt werden.

Ferner konnte gezeigt werden, dass die Untersuchungen alleine unter Inertgasbedingungen bei einer Temperatur von 1280 °C schon zu einer ^{14}C -Freisetzung von 28% geführt haben.

Durch Zusatz von Oxidationsmittel wie Wasserdampf und Sauerstoff konnte die ^{14}C -Freisetzung erhöht werden. Unter wasserdampfoxidierenden Bedingungen konnte bei einer Temperatur von 1280 °C bis zu 93% des ^{14}C freigesetzt werden. Die Matrixkorrosion betrug dabei 5,4%.

Die selektive Abtrennung des ^{14}C ist nur deshalb möglich, weil der überwiegende Teil des Radiokarbons in den oberflächennahen Bereichen gebunden ist.

Abstract

The main problem in view of the direct disposal of the nuclear graphite is its large volume. This waste contains long-lived and short-lived radionuclides which determine the waste strategy. The irradiated graphite possess high amount of the ^{14}C isotope.

The main object of the present work was the selective separation of ^{14}C isotope from the isotope ^{12}C by thermal treatment (pyrolysis, partial oxidation). A successful separation could reduce the radiotoxicity and offer a different disposal strategy.

Three different graphite types were investigated. The samples originate from the reflector and from the flaking of spherical fuel elements of the high-temperature reactor (AVR) Jülich. The samples from the thermal column of the research reactor (Merlin, Jülich) were also investigated.

The maximum tritium releases were obtained both in inert gas atmosphere (N_2) and under water vapour-oxidizing conditions at 1280 °C and 900 °C.

Furthermore it could be shown that 28% of ^{14}C could be released under inert gas conditions at a 1280 °C.

By additive of oxidizing agent such as water vapour and oxygen the ^{14}C release could be increased. Under water vapour-oxidizing conditions at a temperature of 1280 °C up to 93% of the ^{14}C was separated from the graphite. The matrix corrosion of 5.4% was obtained.

The selective separation of the ^{14}C is possible, because a substantial part of the radiocarbon is bound near the grain boundary surfaces.

Jül-4322
April 2010
ISSN 0944-2952